



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

공학석사 학위논문

스퍼터 증착된 **Zinc Tin Oxide** 박막의 밀도가 비정질
산화물 트랜지스터의 전기적 특성에 미치는 영향

Effect of film density on the electrical characteristics of RF sputtering
processed Zinc Tin Oxide thin film transistors

2014년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

이 홍 우

스퍼터 증착된 Zinc Tin Oxide 박막의 밀도가 비정질
산화물 트랜지스터의 전기적 특성에 미치는 영향

지도교수 : 김형준

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2014년 2월

서울대학교 대학원
재료공학부
이 홍 우

이홍우의 석사학위 논문을 인준함
2013년 12월

위 원 장 : 황 철 성 (인)

부위원장 : 김 형 준 (인)

위 원 : 홍 성 현 (인)

최근에 액정 디스플레이(LCDs)나 유기 발광 다이오드(OLEDs)의 채널 물질로서 비정질 산화물 반도체(AOS) 박막이 널리 사용되고 있다. Zinc-Tin oxide(ZTO) 막은 이와 같은 AOS 물질 중에서도 높은 이동도를 가지면서 생산 비용이 낮아 각광받고 있다. 본 논문에서는 스퍼터링 공정을 이용하여 제작된 ZTO 박막 트랜지스터에서 소자의 전기적인 특성 및 광 신뢰성에 영향을 주는 가장 중요한 인자가 무엇인지를 찾고자 하였고, 그와 더불어 어떠한 메커니즘에 의해 특성 개선에 기여하는지를 밝히고자 하였다.

먼저 스퍼터링 공정 조건을 변경하여 각 조건별 트랜지스터를 제작하였고 해당 트랜지스터의 전기적 평가를 진행하여 양호한 공정 조건을 도출하였다. 그리고, 각 조건의 박막 특성을 분석함으로써 박막의 밀도가 트랜지스터의 특성에 밀접한 연관이 있다는 것을 알 수 있었다. 공정 조건이 다르더라도 공통적으로 박막의 밀도가 높은 트랜지스터에서 전기적, 신뢰성 특성이 모두 좋게 나왔고, 이와 같은 밀도 효과를 확인하고자 공정 압력을 달리한 상태에서 채널층을 연속으로 증착하여 밀도가 다른 다중 채널층을 가지는 트랜지스터를 제작하여 평가를 진행하였다.

다중 채널 트랜지스터의 특성 평가 결과, 전계 효과 이동도는 interface에 의해 좌우되었고, Negative bias illumination stability (NBIS) 신뢰성 특성은 bulk 특성이 주요한 것으로 확인되었다. Interface에 의해 이동도가 좌우되는 것은 D_{it} 와 같은 interface 특성에서 기인된 것이라기 보다는 interface를 형성하는 채널의 전도 특성이 영향을 준 것이며 이를 통해 밀도가 높은 박막일수록 전기 전도도가 높다는

것을 확인할 수 있었다. Hall 측정 결과, 캐리어 농도는 밀도에 따른 차이가 미미하였고, Hall 이동도는 밀도가 높을수록 높게 나타났다. 따라서, 박막의 밀도는 캐리어의 농도 변화보다는 박막 내 저항을 변화시킴으로써 트랜지스터의 전기적인 특성에 기여하는 것으로 판단할 수 있었다.

NBIS instability 측면에서는 bulk 전체의 특성이 영향을 주었는데 interface 특성에 의한 영향이 미미한 이유는 서로 다른 밀도를 가지는 ZTO 채널과 SiO₂ 절연막 사이에서 형성되는 Interface 특성이 크게 차이가 없기 때문으로 판단된다. 다중 채널 트랜지스터 평가를 통해 낮은 밀도의 박막이 NBIS 측면에서 불리한 것은 빛에 의해 여기되는 양전하의 수가 높은 밀도의 박막 대비 더 많기 때문으로 해석할 수 있었고, XPS 분석 결과 상으로도 낮은 밀도의 박막에서 산소 공공의 농도가 더 높게 측정되었기 때문에 이상의 결과들을 통해서 음의 전압에 의해 계면에 trapping 되어 V_{th} shift를 일으키는 양전하는 산소 공공으로 볼 수 있고, 산화물 반도체의 NBIS 현상을 해석하는 이론 중 하나인 중성 상태의 산소 공공이 빛에 의해 +2 상태로 전이되면서 계면에 trapping되어 특성 열화를 일으킨다는 메커니즘이 본 실험 결과에 잘 들어맞는 것으로 판단할 수 있었다.

박막의 밀도는 원자들의 packing 상태에 의해 영향을 받는다. ZTO 결정상의 이론 밀도는 6.7g/cm³ 수준으로 실험상 측정된 값은 max 85% 수준이었다. 비정질 상의 구조적인 disorder와 산소 공공에 의한 밀도 감소를 고려하더라도 이상의 차이를 설명하기 위해서는 pore의 존재를 염두하는 것인 바람직하다고 판단되었고, pore의 존재를 직접적으로 확인하는 것이 어렵기 때문에 굴절률 측정을 통해서 박막의 밀도가 높을수록 porosity가 낮다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

산화물 트랜지스터 제작 후 진행하는 열처리 온도가 높아질수록 트랜지스터의 특성이 개선된다는 것은 이미 알려진 결과이다. 본 실험에서는 서로 다른 밀도의 채널을 가지는 트랜지스터에 대해서 열처리 온도에 따른 특성 평가를 진행하였고, 온도가 높아질수록 전기적인 특성 및 신뢰성이 개선되는 점은 기존 실험 결과들과 동일하나 TFT의 이동도는 열처리 온도에 의해, NBIS 신뢰성은 as-dep. 상태의 박막 밀도에 의해 좌우된다는 것을 확인하였다. 그리고, 이상의 결과들을 통해 TFT의 특성은 채널 물질의 disorder와 pore 수준에 의해 영향을 받으며 이 두 가지 인자가 박막의 밀도를 결정하는 것으로 이해할 수 있었다.

주요어 : Zinc Tin Oxide (ZTO), 트랜지스터, 공정 압력, 박막 밀도, 이동도, Negative Bias Illumination Stability (NBIS), disorder
학번 : 2012-20629

Table of Contents

| | |
|-------------------------|----|
| 국문초록 | i |
| Table of Contents | iv |
| List of Figures | vi |
| List of Tables | ix |

| | |
|------------------|---|
| 제 1 장. 서 론 | 1 |
|------------------|---|

| | |
|-------------------|---|
| 제 2 장. 문헌연구 | 5 |
|-------------------|---|

| | |
|--|----|
| 2.1 박막 트랜지스터 | 5 |
| 2.1.1 디바이스 구조 | 5 |
| 2.1.2 박막 트랜지스터의 동작 | 7 |
| 2.1.3 박막 트랜지스터의 특성 표시 | 8 |
| 2.2 비정질 산화물 반도체 | 11 |
| 2.2.1 특징 | 11 |
| 2.2.2 비정질 반도체에서의 disorder | 13 |
| 2.2.3 비정질 반도체의 optical absorption | 17 |
| 2.3 산화물 반도체 트랜지스터의 신뢰성 | 20 |
| 2.3.1 NBIS instability mechanism | 20 |
| 2.3.2 Stretched-exponential 함수..... | 27 |
| 2.4 측정 장비 원리 | 28 |
| 2.4.1 Ellipsometer | 28 |
| 2.4.2 X-ray reflectivity measurement | 30 |

| | |
|--------------------|----|
| 제 3 장. 실험 방법 | 34 |
|--------------------|----|

| | |
|--------------------------|----|
| 3.1 산화물 박막의 스퍼터링 증착..... | 34 |
| 3.2 ZTO 박막 증착..... | 34 |
| 3.3 박막 트랜지스터 제작..... | 37 |

| | |
|--|-----|
| 3.4 분석 방법..... | 37 |
| 제 4 장. 실험 결과 및 고찰 | 40 |
| 4.1 공정 조건에 따른 ZTO TFT 특성 변화 | 40 |
| 4.1.1 개요 | 40 |
| 4.1.2 RF Power | 40 |
| 4.1.3 공정 Gas | 43 |
| 4.1.4 박막 두께 (증착 시간) | 45 |
| 4.1.5 공정 압력 | 47 |
| 4.2 공정 조건 변경 시 변화되는 박막 특성 분석..... | 51 |
| 4.2.1 증착 속도 | 51 |
| 4.2.2 박막의 표면 상태 | 57 |
| 4.2.3 박막의 밀도 | 59 |
| 4.2.4 산소 공공의 농도 | 62 |
| 4.2.5 Hall measurement | 67 |
| 4.2.6 박막의 조성 | 69 |
| 4.3 박막의 밀도가 TFT 특성에 영향을 주는 원인 분석 ... | 71 |
| 4.3.1 적층 구조 평가 | 71 |
| 4.3.2 Pore 존재에 대한 고찰 | 82 |
| 4.3.3 공정 후 열처리 온도 평가 | 88 |
| 4.3.4 비정질 산화물의 구조적인 disorder | 92 |
| 제 5 장. 결론 | 94 |
| 참고 문헌 | 95 |
| Abstract (in English) | 102 |

List of Figures

Figure 2.1.1 상용화되고 있는 TFT 구조의 대표적인 Schematics.

Figure 2.1.2 전형적인 MOSFET 과 TFT 의 구조 비교.

Figure 2.2.1 Band structures : (a) SnO_2 , (b) In_2O_3 , (c) wurtzite ZnO .

Figure 2.2.2 상태 밀도 : (a) disorder 증가에 따른 s band 의 국제화, (b) p band 에서 angular disorder 에 의한 tailing.

Figure 2.2.3 Hall 이동도 vs. 캐리어 농도 : (a) a- $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, (b) a-IGZO, (c) c-IGZO.

Figure 2.2.4 비정질 산화물 반도체의 상태 밀도.

Figure 2.2.5 Photon 에너지에 따른 흡수 계수 그래프.

Figure 2.2.6 Tauc plot. (Fig. 2.2.5 의 A 영역)

Figure 2.3.1 빛의 조사 유무 및 Gate bias stress 에 따른 ZnO TFT 의 Transfer characteristics : (a) dark PBS 조건, (b) PBIS 조건, (c) dark NBS 조건, (d) NBIS 조건

Figure 2.3.2 NBIS instability 관련 schematic energy band diagram : (a) 빛에 의해 여기된 홀 캐리어의 trapping 및 injection, (b) 중성 상태 산소 공공의 빛에 의한 +2 상태로의 천이.

Figure 2.3.3 산소 공공(Vo) 주변의 atomic relaxation model : (a) +2, (b) +1, (c) 중성의 charge state, (d) 배위 좌표 diagram.

Figure 2.3.4 NBS 조건에서 산소 이온의 Photo-desorption 에 의한 V_{th} shift 모식도.

Figure 2.4.1 Ellipsometry 원리

Figure 2.4.2 Ellipsometry 구성도

Figure 2.4.3 물질 표면에서 X-ray 의 반사와 굴절

Figure 2.4.4 Si 의 반사율 곡선

Figure 2.4.5 Grazing angle 변화에 따른 X-ray 의 반사와 굴절

Figure 2.4.6 Si 기판 위 막 두께가 다른 Au 박막의 반사도

Figure 2.4.7 Si 기판 위 Au, Cu, SiO₂ 박막의 X-ray 반사도 곡선

Figure 3.1.1 (a) 스퍼터 시스템, (b) enhanced magnetic field 구조(우측)와 일반적인 형태(좌측)의 음극 비교.

Figure 3.3.1 박막 트랜지스터 공정 진행 과정 및 제작된 구조.

Figure 4.1.1 RF power split(100/200 W) 평가 결과 : (a) transfer curve, (b) NBIS 결과 비교, (c, d) 200, 100 W 시료의 Vth shift 결과.

Figure 4.1.2 스퍼터링 gas 조건에 따른 (a) transfer curve 및 (b) NBIS Vth shift. (Ar:O₂= ①7:3, ②10:0)

Figure 4.1.3 박막 두께에 따른 (a) transfer curve 및 (b) NBIS 결과.

Figure 4.1.4 다양한 공정 조건에서 공정 압력 변화에 따른 transfer curve 및 전기적 특성 결과.

Figure 4.1.5 다양한 공정 조건에서 공정 압력 변화에 따른 신뢰성 평가 결과 (좌측:NBS, 우측:NBIS).

Figure 4.2.1 공정 조건 별 증착 속도

Figure 4.2.2 다양한 공정 조건(공정 압력은 5 mT 로 동일)에서 막 두께 증가에 따른 증착 속도 변화

Figure 4.2.3 Pumping step 추가에 따른 transfer curve 비교.

Figure 4.2.4 공정 압력에 따른 AFM 표면 분석 결과.

Figure 4.2.5 각종 공정 조건에서의 X-ray reflectivity spectrum.

Figure 4.2.6 박막 밀도에 따른 (a) TFT 이동도 및 (b) NBIS Vth shift.

Figure 4.2.7 XPS 분석용 시료의 공정 압력 조건에 따른 박막 특성 결과 : (a) transfer curve, (b) X-ray reflectivity spectrum.

Figure 4.2.8 공정 압력별 XPS O 1s spectra 및 de-convolution 결과.

Figure 4.2.9 공정 조건(Power)에 따른 밀도와 조성 성분비의 관계.

Figure 4.2.10 ZTO 에서 Zinc oxide 비율과 이동도 간의 상관 관계.

Figure 4.3.1 서로 다른 밀도의 박막을 가지는 적층 채널 TFT 평가 :

- (a) 다중 채널 구조 (5 mTorr 및 0.5 mTorr 에서 연속 증착),
- (b) 각 채널 구조로 제작한 TFT 의 Transfer curve.

Figure 4.3.2 각 조건에서 제작된 TFT 시료의 NBIS V_{th} shift 경향.

Figure 4.3.3 NBIS 특성의 시간 의존성 : (a) Stretched-exponential 함수,
(b) SEF 의 파라미터.

Figure 4.3.4 charge trapping 모델 : (a) only charge trap, (b) charge trap & defect creation.

Figure 4.3.5 다중 박막 TFT 의 전기적 특성 및 NBIS 신뢰성 요약 : (a) 초기 전기적 특성 (전계 효과 이동도 및 SS), (b) NBIS instability 평가 결과 (V_{th} shift 및 SS degradation).

Figure 4.3.6 Bias 조건에 따른 Energy band-bending 및 전하 분포.

Figure 4.3.7 두께 비율이 다른 다중 박막 TFT 의 전기적 특성 및 NBIS 신뢰성 요약 : (a) 초기 전기적 특성 (이동도 및 SS),
(b) NBIS instability 결과 (V_{th} shift 및 SS degradation).

Figure 4.3.8 밀도가 다른 박막을 자연 방치 (7 日) 한 후 밀도 변화.

Figure 4.3.9 15 mT 에서 제작된 밀도가 낮은 박막 TFT 의 방치에 따른 transfer curve shift 경향. (10 日 자연 방치 후 측정)

Figure 4.3.10 ZTO 박막 내 존재하는 것으로 추정되는 Pore 모식도 :
(a) open pore, (b) isolated pore.

Figure 4.3.11 공정 압력 5 & 0.5 mTorr 에서 증착된 박막의 SE data.

Figure 4.3.12 열처리 온도 증가에 따른 박막의 밀도 변화. (XRR)

Figure 4.3.13 열처리 온도에 따른 TFT 특성 확인 결과 : (a) transfer curve, (b) NBIS V_{th} shift 경향.

Figure 4.3.14 열처리 온도 증가에 따른 박막의 결정성 변화. (XRD)

List of tables

Table 1.1.1 a-ZTO, a-Si 과 poly-Si TFTs 간의 특성 비교.

Table 1.1.2 다양한 n-type 투명 산화물의 전형적인 특성들.

Table 3.1.1 ZTO 박막의 스퍼터링 공정 조건.

Table 4.1.1 RF power 에 따른 전기적 특성 및 NBIS 측정 결과.

Table 4.1.2 스퍼터링 gas 조건에 따른 전기적 특성 및 신뢰성 결과.

Table 4.1.3 박막 두께에 따른 전기적 특성 및 신뢰성 결과.

Table 4.2.1 Pumping step 추가 효과 평가 결과.

Table 4.2.2 Pre-sputtering gas 조건에 따른 TFT 특성 및 신뢰성 요약.

Table 4.2.3 공정 조건에 따른 박막 밀도 측정 결과.

Table 4.2.4 XPS spectra로부터 추출된 O 1s peak portion 비교.

Table 4.2.5 서로 다른 공정 압력 조건 시료의 특성 측정 결과 요약.

Table 4.2.6 공정 압력에 따른 Hall measurement 결과.

Table 4.3.1 다중 박막 TFT의 평가 결과 요약.

Table 4.3.2 공정 압력 조건에 따른 굴절율, porosity, 밀도 data.

Table 4.3.3 서로 다른 밀도의 박막에 대한 열처리 온도에 따른 물리적, 전기적 특성 확인 결과.

제 1 장. 서 론

비정질 실리콘과 폴리 실리콘은 LCD나 OLED와 같은 평판 디스플레이용 패널의 TFT backplane으로 널리 사용 되어져 왔다. 최근에 high-end 디스플레이 제품이나 flexible 기판의 pixel 구동 소자로써 비정질 산화물 반도체가 급속도로 발전되어지고 있는데 핵심 기술은 고성능을 구현하면서도 안정적으로 동작할 수 있는 TFT를 만들어 내는 것이다.^{1,2}

지금까지는 a-Si:H나 LTPS를 TFT 채널 물질로 이용해 왔는데 LTPS의 경우 a-Si:H ($\sim 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) 대비 높은 이동도 ($\sim 100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)를 가져 고속 응답이 필요한 소자의 재료로 이용되고 있다.³ 그러나 대면적 적용에 있어서 열악한 uniformity를 나타내는 취약점을 안고 있어 사용상의 제약이 따른다.^{4,5}

반면, 비정질 반도체(AOS)는 a-Si:H 대비 높은 이동도와 낮은 생산 비용, 그리고 LTPS 대비 단순한 공정 과정과 좋은 uniformity를 가지는 장점이 있다. 이러한 특성으로 인해 다른 물질 대비 차세대 display용 구동 소자에 적합한 물질로 여겨지고 있다. (Table 1.1.1)⁶⁻⁹

다양한 투명 산화물 박막의 주요 특성들이 Table.1.1.2에 요약되어 있다.¹⁰ 이러한 투명 전도성 산화물 박막은 n-형 반도체로서 2.2~4.3 eV^{11,12}의 광학 밴드갭을 가지며 태양전지, 발광 다이오드, 평판 디스플레이, 그리고 다른 광전자 소자의 전극 물질로 다양하게 사용되고 있다.

본 연구에서는 스퍼터 공정을 이용하여 ZTO 박막 트랜지스터를 제작하였는데, 스퍼터 공정으로 형성된 박막의 경우 공정 온도나

Table 1.1.1 a-ZTO, a-Si 과 poly-Si TFTs 간의 특성 비교.⁶⁻⁹

| Property | a-ZTO | a-Si | poly-Si |
|--|------------------|-----------------|--------------------------------|
| μ_{SAT} ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) | ~ 20 | < 1 | $30 \sim 100$ |
| ΔV_{TH} | -0.5 V | $< 3 \text{ V}$ | $< 1 \times 10^{-2} \text{ V}$ |
| S (V/decade) | 0.5 | 1.49 | 0.5 |
| Process Temp. [$^{\circ}\text{C}$] | R.T. ~ 400 | $150 \sim 350$ | $250 \sim 550$ |
| TFT uniformity | Good | Good | Poor |
| TFT type | n-type | n-type | CMOS |
| Application | AMLCD, AMOLED | AMLCD | AMOLED |

Table 1.1.2 다양한 n -type 투명 산화물의 전형적인 특성들.¹⁰

| Mat. | E_g^{op} (eV) | T (%) | μ_{Hall} (cm ² /Vs) | N_d (cm ⁻³) | ρ (Ω cm) |
|--|--------------------|------------|---------------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| CdO | 2.2-2.6 | 75 | 220 | 10^{19} - 10^{21} | 2×10^{-3} |
| Cd ₂ SnO ₄ | 2.9-3.1 | 90 | 35-60 | $\sim 7 \times 10^{21}$ | $\sim 2 \times 10^{-4}$ |
| In ₂ O ₃ | 3.7 | 80-90 | 10-40 | $\leq 10^{21}$ | $\geq 10^{-4}$ |
| InGaO ₃ | 3.3 | 90 | 10 | 10^{20} | 2.5×10^{-3} |
| InGaZnO ₄ | 3.5 | 80-90 | 24 | $\sim 10^{20}$ | 2×10^{-3} |
| SnO ₂ | 3.6 | 80-90 | 5-30 | $\leq 10^{20}$ | $\geq 10^{-3}$ |
| ZnO | 3.2-3.3 | 80-90 | 5-50 | $\leq 10^{21}$ | $\geq 10^{-4}$ |
| Zn ₂ In ₂ O ₅ | 2.9 | 80 | 12-20 | $\sim 5 \times 10^{20}$ | 4×10^{-3} |
| ZnSnO ₃ | 3.5 | 80 | 7-12 | 10^{20} | 5×10^{-3} |
| Zn ₂ SnO ₄ | 3.3-3.9 | 90 | 12-26 | 6×10^{18} | $\sim 5 \times 10^{-2}$ |

※ E_g^{opt} : 광학 밴드갭, χ : 전자 친화도, μ_{Hall} : 홀 이동도, N_d : 캐리어 농도, ρ : 비저항

공정 기법, 열처리 조건 및 도핑 레벨에 따라서 다결정 혹은 비정질 구조를 가질 수 있다. 화학 양론적으로 완벽한 형태의 산화물들은 좋은 절연체이다. 그러나 산소 결핍 등의 존재로 인해 non-stoichiometry한 경우에는 전도성을 띄게 된다. Kilic과 Zunger는 SnO₂ 산화물에서 산소 공공이나 침입형 Sn의 생성 에너지가 매우 낮아 이러한 결함들이 쉽게 형성될 수 있음을 보였다.¹³

본 논문에서는 스퍼터 공정을 이용하여 공정 조건의 변화에 따라 각기 다른 밀도를 가지는 ZTO 박막을 제작하였고, 박막의 밀도가 이와 같은 ZTO 채널 트랜지스터의 전기적, 신뢰성 특성 측면에서 어떠한 영향을 주는지를 연구해 보고자 하였다.

제 2 장. 문헌연구

2.1 박막 트랜지스터

2.1.1 디바이스 구조

박막 트랜지스터를 형성하는 공정에서 채널이나 전극과 같은 각각의 구성 요소들은 다양한 순서에 의해서 적층이 가능하다. Figure 2.1.1은 전형적인 TFT 구조를 보여주고 있는데, Staggered 구조에서는 반도체 층을 사이에 두고 소스/드레인 전극과 게이트 전극이 서로 다른 쪽에 위치하는 반면, coplanar 구조에서는 소스/드레인 전극이 게이트 전극과 같은 쪽에 위치한다. a-Si:H TFT에서 가장 흔히 적용되는 구조는 staggered type이다. LCD에 사용되는 poly-Si TFT 나 a-Si:H TFT의 경우는 staggered bottom gate 구조를 기본적으로 사용하는데 이는 back-light unit(BLU)에서 나오는 빛이 채널 층으로 직접 유입되는 것을 방지하기 위함이다. 이러한 구조들은 공정 단순화 등의 이점이나 전기적 특성의 향상 등을 목적으로 선택된다.¹⁴

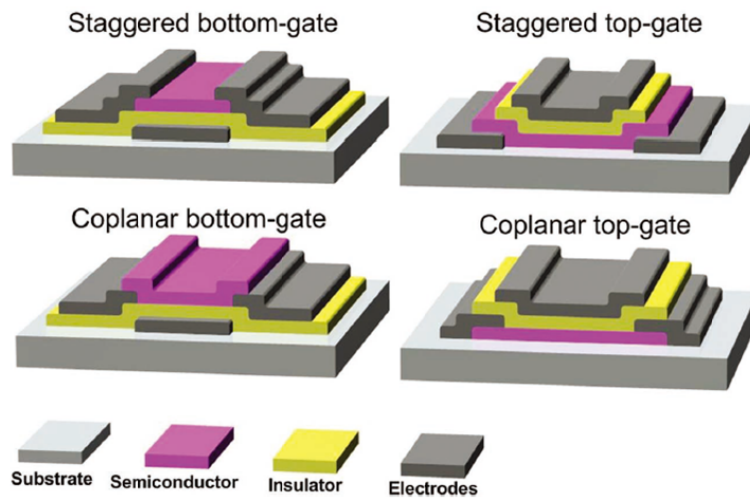


Figure 2.1.1 상용화되고 있는 TFT 구조의 대표적인 Schematics.¹⁴

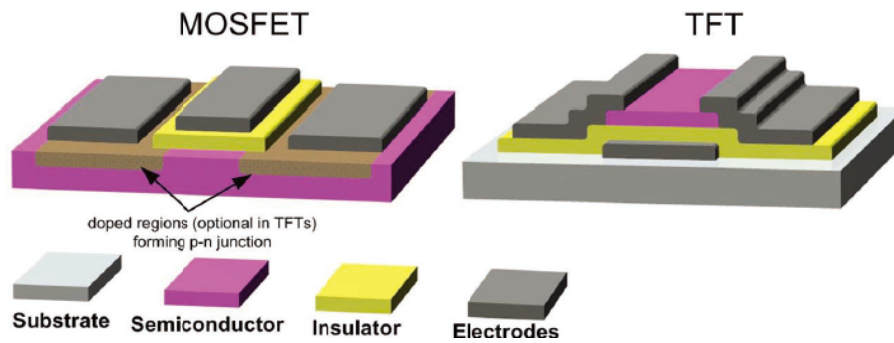


Figure. 2.1.2 전형적인 MOSFET 과 TFT 의 구조 비교.¹⁴

2.1.2 박막 트랜지스터의 동작

박막 트랜지스터는 금속 산화물 반도체 전계 효과 트랜지스터 (MOSFET)와 구성 층이나 동작 원리 측면에서 유사하면서도 많은 차이점을 가진다. Figure 2.1.2는 전형적인 TFT와 MOSFET 구조를 비교하여 보여준다.¹⁴ 먼저, MOSFET에서는 실리콘 웨이퍼가 기판과 반도체 층의 역할을 하는 반면에 TFT에서는 유리와 같은 절연성 물질을 기판으로 사용하고 적층 공정을 통해 반도체 층을 형성한다. 이런 차이로 인해, 단결정 실리콘 웨이퍼 상에서 전자가 이동하는 MOSFET이 더 좋은 성능을 나타낸다. 또한, 공정 온도에서도 큰 차이를 보이는데 MOSFET은 유전층을 형성하기 위해 1000 °C 이상에서 진행되는 반면에 TFT는 유리를 기판으로 사용하기 때문에 600 °C를 넘지 않는다. 이와 더불어, MOSFET은 소스/드레인 전극과 채널층 사이에 p-n 접합을 가지나 TFT는 그렇지 않다. 이는 소자 특성에 있어 또 다른 중요한 차이점을 나타내는데 전계 효과에 의해 채널의 전도 특성을 조절함에 있어서 TFT는 이러한 동작이 캐리어가 축적된 층에서 이루어지는 반면에 MOSFET에서는 반전 영역에서 이루어진다. 그래서 MOSFET에서는 n-형의 전도성 공핍층이 p-형의 실리콘 웨이퍼 기판 내에서 형성된다.

2.1.3 박막 트랜지스터의 특성 표시

TFT는 MOSFET과 같은 전계 효과 소자이기 때문에 TFT 소자의 특성 분석은 MOSFET의 드레인 전류 방정식이 주로 사용된다. 드레인 전류의 On/off ratio, 채널의 이동도(μ), turn-on 전압(V_{on}), 문턱 전압(V_{th}), 그리고 sub-threshold swing(SS) 등의 파라미터들이 소자의 특성을 나타내는데 이용된다

1) 채널 이동도(μ)

이는 주로 채널 층에서의 캐리어 이동과 관련된 소자 특성을 나타내는데 이용되며, 격자 진동, 이온화된 불순물, grain boundary, 또는 그 외 여러 가지 구조적인 결함들에 의해 발생하는 다양한 산란 메카니즘에 의해 영향을 받는다.¹⁵ 그리고 캐리어의 움직임은 계면에 인접한 좁은 채널 영역에 국한되기 때문에 유전체 내의 전하에 의한 coulomb 산란이나 표면의 거칠기에 의한 산란 또한 고려되어야 한다. 박막 트랜지스터에 사용되는 MOSFET 방정식은 다음과 같다.

선형 영역에서는, $V_D < V_G - V_T$

$$I_{D,linear} = \frac{W}{L} \mu_{eff} C_{ox} (V_G - V_T) V_{DS}$$

$$g_m = \left. \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right|_{V_{DS}=const.} = \frac{W}{L} \mu_{eff} C_{ox} V_{DS}$$

전계 효과 이동도(μ_{FE} or μ_{eff})는 다음 식을 통해 얻어진다.

$$\mu_{FE} = \frac{L g_m}{W C_{ox} V_{DS}}$$

포화 영역에서는,

$$V_D > V_G - V_T$$

$$I_{D,sat} = \frac{W\mu_{sat}C_{ox}}{2L}(V_G - V_T)^2$$

포화 이동도(μ_{SAT})는

$$\mu_{sat} = \frac{2Lm^2}{WC_{ox}} \sqrt{I_{D,sat}} - (V_G - V_T) \text{의 기울기}$$

(L : 채널 length, W : width, Cox : 단위 면적당 게이트 capacitance)

2) subthreshold swing (S)

SS는 transfer curve의 log scale 그래프에서 산출된다. SS는 transfer curve 상의 기울기 최대값의 역수이며, 게이트 전압에 의해서 TFT가 얼마나 효과적으로 동작되는지를 쉽게 가늠할 수 있게 하는 파라미터이다.

$$S = \frac{1}{slope} = \frac{V_2 - V_1}{\log(I_{DS2} - I_{DS1})}$$

3) Drain current on/off ratio

이 파라미터는 스위칭 소자의 특성을 나타내는 값으로 On/off 전류의 비율로 표현된다.

4) Turn-on 전압 (V_{on}) and 문턱 전압 (V_{th})

Turn-on 전압과 문턱 전압은 물리적으로 다른 의미를 나타내며, 정의되는 방법 또한 매우 다양하다. 본 연구에서는 $V_{ds} = 10.1V$ 조건에서 Drain 전류가 10nA에 이르는 게이트 전압을 가지고 V_{th} 로

정의하였다. 이와 같은 산출 방법은 디스플레이 패널 내부의 실제 픽셀의 아날로그 구동 회로 동작 범위가 1uA에서 1nA 사이에서 동작되기 때문에 자주 사용되고 있다. 이와 같은 V_{th} 정의는 고유한 물리적 의미를 가지지는 않지만 공정 관리나 패널을 설계하는데 있어서 상당히 유용한 가이드 라인을 제시한다.

5) elastic mean free path by Ioffe-Regel criterion equation ²²

Ioffe와 Regel은 금속과 절연막간에 천이가 일어나는 지점이 존재할 것이라 생각했고, 그 criterion으로 $k_F l_e \approx 1$ 이 만족될 때라고 하였다. 여기서 $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ 은 캐리어 농도(n)로 표현되는 페르미 파수이고, $l_e = v_F \tau_e = \hbar k_F \tau_e / m^*$ 는 자유 캐리어의 elastic mean free path이다. 여기에 볼츠만 전도도 표현식인 $\sigma = ne^2 \tau_e / m^*$ 식을 사용하여 τ_e / m^* 을 제거하면 $k_F l_e = \hbar (3\pi^2)^{2/3} / (e^2 \rho n^{1/3}) \dots (1)$ 을 얻게 된다. (ρ :비저항) 캐리어 농도 n 은 Hall voltage measurement를 통해 측정하여 $V_H = IB / ent$ 식으로부터 얻어진다. (t:막두께). 실제 (1)식은 페르미 에너지 레벨과 페르미 파수가 잘 정의될 수 있는 disorder 효과가 작은 금속 박막에 잘 들어 맞는다. 그리고 (1)식에서 사용된 볼츠만 식 또한 낮은 온도에서 weak-localization이나 전자간의 상호작용 효과로부터 발생하는 전도도 변화는 고려하지 않았다. 그러나, 우리가 Hall 측정을 통해 얻어진 캐리어 농도와 모빌리티 사이의 상관 관계를 해석함에 있어 농도와 비저항 값을 가지고 간단하게 mean free path를 구하여 비교할 수 있기 때문에 (1)식 자체로서 의미를 가진다고 생각된다.

2.2 비정질 산화물 반도체

2.2.1 특징

비정질 산화물 반도체의 거동은 비정질 실리콘과 같은 공유결합 비정질 반도체와는 다른 특징을 가진다. 이러한 산화물들은 s-like conduction band minima(CBM)를 가지고 있어 높은 전자 이동도를 가지고 disorder에 의한 영향이 적으며 Fermi level을 전도대 내로 쉽게 이동시킬 수 있다. 때문에 a-Si:H TFT에서와 같이 결함이 깨짐으로 인해 발생하는 instability 측면에서 유리하다. In, Zn, Ga 등의 산화물 합금을 기반으로 하는 TFT 소자는 기본적으로 비정질 구조를 가진다는 점에서 매력적인데, 채널 층이 smooth하여 좋은 interface를 가지기 때문이다. 반도체 물질이 비정질 상을 형성하는 능력은 결합 이온성에 의해 좌우된다. NaCl과 같은 이온성 고체는 주변이 반대 극성을 가지는 이온들로 둘러싸여 높은 규칙도를 가지기 때문에 비정질을 형성할 수 없다. Al_2O_3 의 경우는 이온성 결합을 하고 있지만 결합 이온성이 낮기 때문에 비정질 형성이 가능하고 그래서 좋은 절연막으로서의 자질을 갖는다.

ZnO , Ga_2O_3 , In_2O_3 그리고 SnO_2 와 같은 산화물들은 이온성 산화물 반도체를 만드는데, 실제 ZnO 는 부분적으로 공유결합을 하고 있는 wurtzite 구조이고, 나머지 물질들은 6의 배위수를 가지는 이온성 산화물이다.¹⁶ Figure 2.2.1은 SnO_2 , In_2O_3 , 그리고 wurtzite ZnO 의 band structure이다. 전도대가 Γ 에서 하나이며 broad한 형태의 minimum을 가지고 있다.¹⁷⁻¹⁹ CBM이 Sn 5s, In 5s, 그리고 Zn 4s의 금속 s 오비탈에 국제화되어 있기 때문에 s 오비탈 같은 특성을 나타낸다. 반면에 대부분의 반도체 물질이 p-like valence band maxima(VBM)를 가지며 이런 가전자대의 egde는 hole의 유효 질량이 매우 크다.

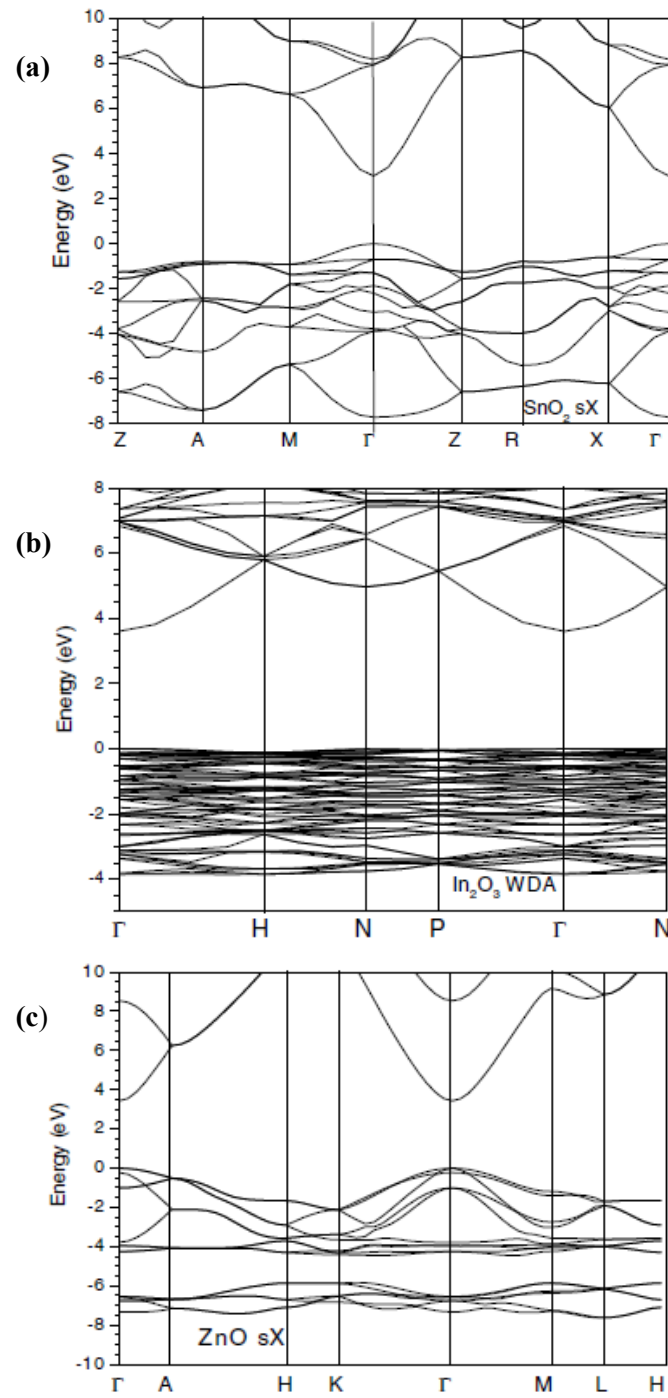


Figure 2.2.1 Band structures : (a) SnO₂, (b) In₂O₃, (c) wurtzite ZnO. ¹⁷⁻¹⁹

2.2.2 비정질 반도체에서의 disorder

Disorder는 전자들의 상태가 localized 되는 원인이다. Disorder는 localized state와 extended state를 나누는 mobility edge를 가지고 band edge에서 상태들을 localization 시킨다. 이것이 커지게 되면 에너지 밴드 내부로 mobility edge가 들어가 결국 밴드 전체를 localization 시키게 된다. 이런 disorder의 포텐셜은 해당 위치에 존재하는 불순물에 의한 포텐셜과 유사한데, 포텐셜이 크면 밴드 내부에 localized state를 만들고 이것이 deep state이다. 쿨롱 포텐셜과 같이 넓은 범위에 걸쳐 약하게 작용하는 포텐셜에 의해서 생기는 shallow state는 밴드와 서로 상호작용을 한다. 이와 같은 disorder는 angular disorder에 의해 p-state에서 강하게 작용하는데 대표적인 것이 a-Si이다. a-Si은 sp³ 혼성 결합을 하고 있어서 밴드 갭 근처의 상태들이 p 오비탈로 형성되어 있기 때문에 결합각과 이면각에 의한 disorder 영향을 함께 받게 되고, 이로 인해 band edge에서 tailing이 유발된다.²⁰ (Figure 2.2.2)

비정질 산화물 반도체에서의 disorder 효과는 a-Si 대비 미미한데, 이는 산화물 반도체의 전도대 minimum이 거의 s-state로 이루어져 있기 때문에 s 오비탈은 구조적으로 symmetry여서 disorder의 유일한 원인은 인접하고 있는 metal간의 거리뿐이다. 9 eV 수준에 해당하는 넓은 밴드 갭의 SiO₂의 경우에도 높은 이동도를 가질 수 있음이 확인되었는데 이는 전도대 edge state의 disorder가 작아 산란 효과가 작기 때문으로 이해할 수 있다. 마찬가지로 이온성 비정질 산화물에서는 metal 양이온의 큰 반경에 의해 metal 간의 거리가 거의 일정한 상태로 packing이 유지되고 angular disorder는 무시할 만한 수준이어서 전도대 minimum에서의 disorder 효과가 매우 적다.

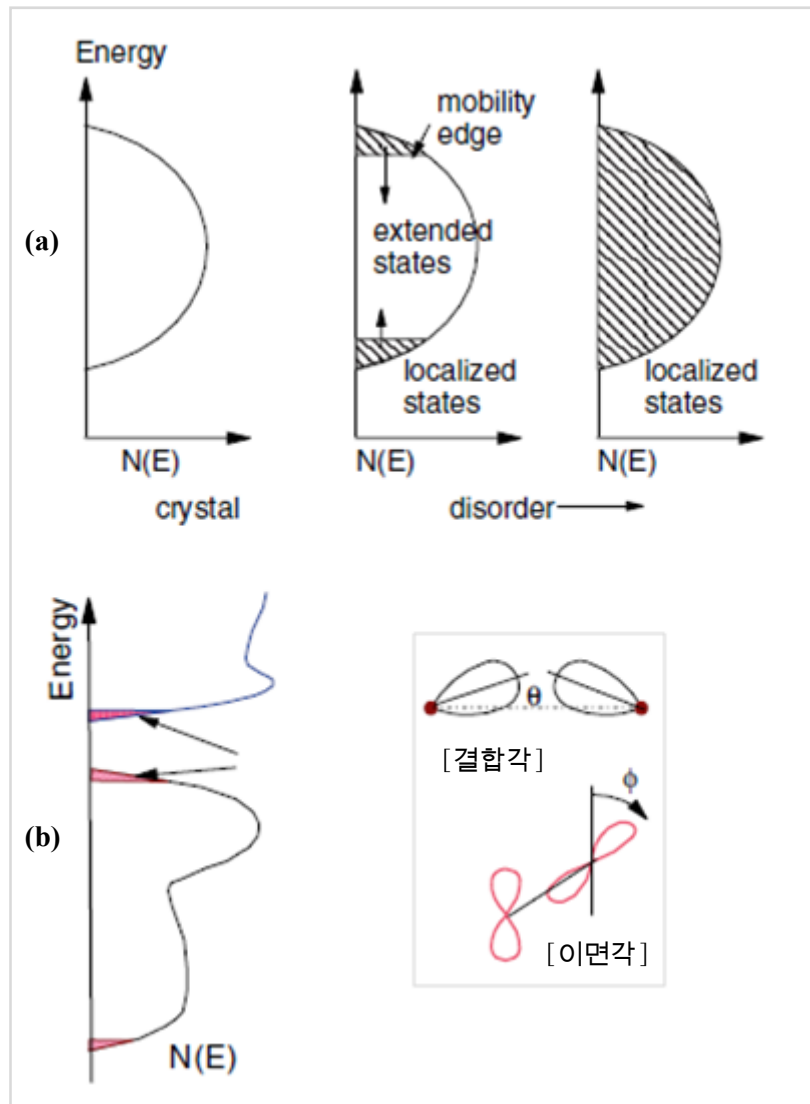


Figure 2.2.2 상태 밀도 : (a) disorder 증가에 따른 s band 의 국제화, (b) p band 에서 angular disorder 에 의한 tailing.²⁰

Figure 2.2.3은 산화물 종류별 Hall 모빌리티와 캐리어 농도의 관계를 나타낸다.^{21,22} 농도가 낮은 영역에서는 Hall 모빌리티가 농도에 비례해서 증가하나, 농도가 높아짐에 따라 금속에서와 마찬가지로 scattering 효과가 증가하면서 모빌리티는 감소한다. 그래프의 기울기를 통해 weak localization 보다는 조성비에 의한 disorder가 더 큰 영향을 끼친다는 것을 알 수 있으며, disorder는 산화물 반도체 내에서 주요한 scattering 인자로 작용한다. 이러한 disorder를 고려하여 상태 밀도(density of state)를 도식화한 것이 Figure 2.2.4이다.¹⁸ 순수한 비정질 산화물 반도체의 경우 전도대는 weak localization 외의 disorder가 없기 때문에 그림과 같이 기울기가 작은 포물선 형태의 tailing을 가지는 반면, 가전자대는 O 2p-state로 형성되기 때문에 기울기가 큰 tailing을 가진다. 그리고, 산화물의 경우에는 이온성 결합을 하고 있기 때문에 a-Si:H와 같이 dangling 결합 상태가 존재하지 않으므로, deep state는 산소 공공에 의해서 형성된다고 보는 경우가 많다. 그러나, 산소 공공의 에너지 상태에 대해서는 여전히 이견이 많으며 shallow donor 상태가 주요하다고 해석하기도 한다.

이온성 비정질 산화물이 a-Si:H 대비 주목할 만한 차이점 중 또 다른 한가지는 E_F (Fermi 에너지)를 이동시킬 수 있는 능력이다. 산화물에서 전도대의 전자 농도를 키우는 방법으로 doping이나 산소 공공의 형성 등이 있는데 이런 방법을 통해 안정적으로 10^{21} cm^{-3} 이상까지 만들 수 있고 이때 E_F 는 전도대 edge 위로 쉽게 이동이 가능하다. a-Si:H의 경우에는 이와 같이 안정적으로 E_F 를 이동시키는 것이 어려운데 이는 공유 결합으로 인해 3가지의 결합 상태를 가지기 때문이다.

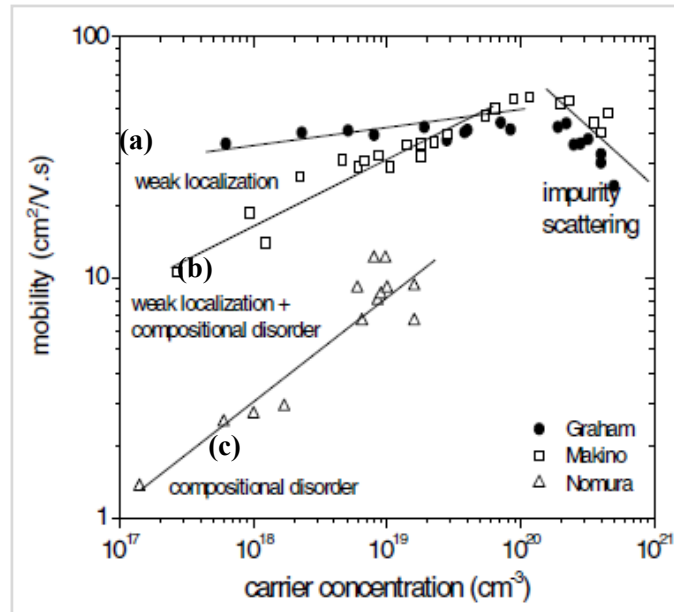


Figure 2.2.3 Hall 이동도 vs. 캐리어 농도 : (a) a-In₂O_{3-x}, (b) a-IGZO, (c) c-IGZO.^{21, 22}

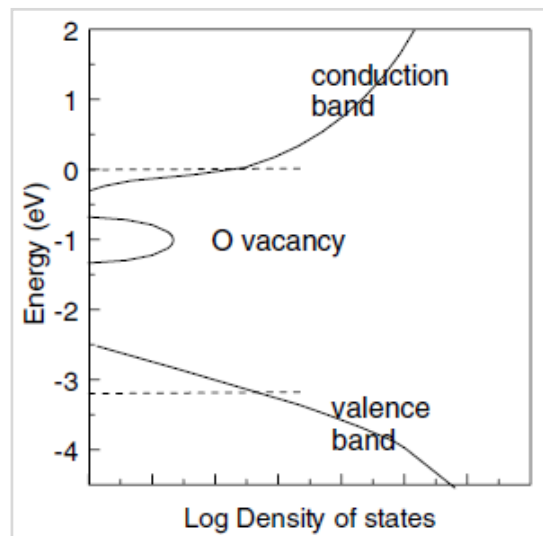


Figure 2.2.4 비정질 산화물 반도체의 상태 밀도.¹⁸

전도대로 E_F 가 올라가서 에너지가 높은 반결합 상태가 되면 안정화를 위해 다시 결합을 깨고 비결합 상태로 만들려는 경향 때문에 E_F 가 에너지 갭 내부에 pinning 되는 현상이 발생한다. 이것이 a-Si:H이 신뢰성에 취약한 특성(Staebler-Wronski effect)을 나타나게 되는 원인 중 하나이다. 결정질 Si의 경우에는 이와 같은 효과가 적는데 그것은 격자가 원자들의 운동을 제한하기 때문이다.

2.2.3 비정질 반도체의 optical absorption

앞에서 논의된 바와 같이 비정질 반도체의 disorder는 tail state를 형성하여 전기적인 특성에 영향을 주는데, 이러한 tail state의 존재를 확인하는 방법으로 광학적 흡수 스펙트럼에서의 absorption tail을 분석하는 방법이 있다. 비정질 반도체 재료 내에서 tail state가 존재하면 absorption tail에 의한 천이가 발생하여 Tauc gap 에너지보다 낮은 에너지를 갖는 광자의 흡수 계수가 증가한다. 이러한 영역을 Urbach 영역이라 하며, 이 영역의 흡수 계수를 통해 tail의 양을 예측할 수 있다. 흡수 계수 α 는 다음과 같이 정의된다.

$I(z) = I_0 \exp\{-\alpha z\}$ ($I(z)$: 입사되는 빛이 I_0 일때의 flux density, z : 입사되는 표면으로부터의 거리). 따라서, $\alpha = -(1/I(z)) dI(z)/dz$ 이다.

Figure 2.2.5는 광자의 에너지와 흡수 계수간의 관계 그래프이다. 광학 흡수는 전자나 홀이 state들(bands, tail state, gap state) 사이에서 천이됨으로 인해 발생한다. A영역의 Tauc plot(Fig. 2.2.6)을 통해 밴드간의 천이에 의한 흡수 계수는 다음의 식으로 잘 묘사되고 이 Tauc plot으로부터 비정질 반도체의 밴드갭을 정의할 수 있다.

$$\alpha(\hbar\omega) = B(\hbar\omega - E_g)^2 \quad (\hbar\omega : \text{광자 에너지}, E_g : \text{optical band-gap})$$

B영역은 Urbach tail 영역이며, 보통 광흡수 계수가 10^3cm^{-1} 보다 작고 10cm^{-1} 보다 큰 영역을 나타낸다. 이 영역에서는 흡수 계수가

광에너지 증가에 따라 지수적으로 증가한다.

$$\alpha(\hbar\omega) \sim \exp(\hbar\omega/E_u) \quad (E_u : \text{Urbach energy})$$

마지막으로 C영역은 weak absorption tail 영역으로,

$$\alpha(\hbar\omega) \sim \exp(\hbar\omega/E_d) \quad (E_d : \text{defect energy})$$

defect에 의한 광흡수가 일어난다. 즉, 도핑이나 disorder 등의 결함에 대한 분석을 하는데 이 영역의 흡수 계수 차이가 이용된다.

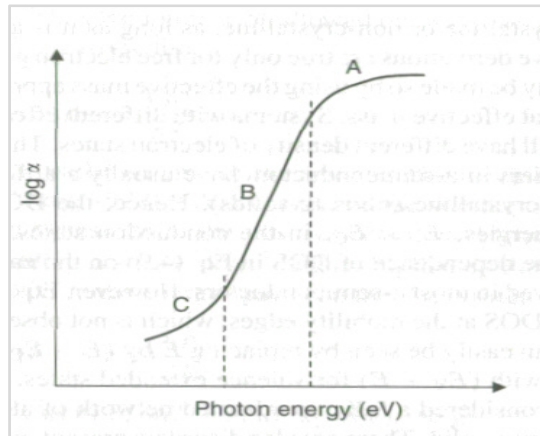


Figure 2.2.5 Photon 에너지에 따른 흡수 계수 그래프.

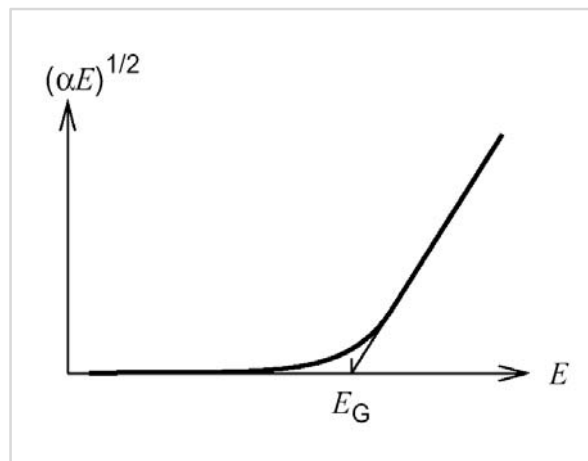


Figure 2.2.6 Tauc plot. (Fig. 2.2.5의 A영역)

2.3 산화물 반도체 트랜지스터의 신뢰성

2.3.1 NBIS instability mechanism

산화물 반도체 박막 트랜지스터는 평판 디스플레이의 단위 픽셀 구동회로로서 큰 잠재력을 지니고 있다. 그러나, 상업적인 전자 소재 부품으로 광범위하게 이용되기 위해서는 전압이나 빛에 의한 스트레스에 대해 강한 안정성이 확보되어야만 한다.^{21,23-25} 초기에는 양의 전압 스트레스 (PBS) 에 의한 소자의 열화 현상에 대해서 많은 연구들이 진행되어 왔고, 보통 채널과 절연막 사이 계면에 축적된 전자의 포획,²⁶ 반도체 물질 내부에서 새롭게 생성되는 결함,²⁷ 그리고 백 채널 영역에서 발생하는 주변 대기 분자들과의 역학 관계²⁸ 에서 주로 기인되는 것으로 이해되었다. 이러한 결과들로부터 PBS 특성은 게이트 절연막과 passivation 층을 최적화함으로써 상당 수준까지 개선을 할 수 있었다.²⁹⁻³¹ 그러나, 이와 같이 V_{th} 이동을 동반하는 소자 특성의 열화는 빛에 의한 스트레스가 더해지는 경우 PBS 대비 NBS 조건에서 훨씬 더 취약하다는 것이 확인되었다. Figure 2.3.1은 ZnO TFT에서 빛의 조사 유무에 따라 PBS와 NBS 특성의 변화를 보여준다.³² LCD나 기타 투명 디스플레이 제품의 경우 빛에 의한 스트레스는 피할 수가 없는 조건이기 때문에 음의 전압과 빛이 동시에 인가되는 스트레스 조건에서의 불안정성은 산화물 TFT를 다양한 분야에 적용하는데 있어 가장 큰 걸림돌 중 하나이다. 이와 같은 이유에서 NBIS instability 개선을 위한 많은 노력들이 행해져 왔고 현재에도 많은 연구들이 진행되고 있다. 지금까지 제안된 소자의 특성 열화를 설명하는 모델 중에서 타당성 있게 받아들여지고 있는 세 가지는 다음과 같다.

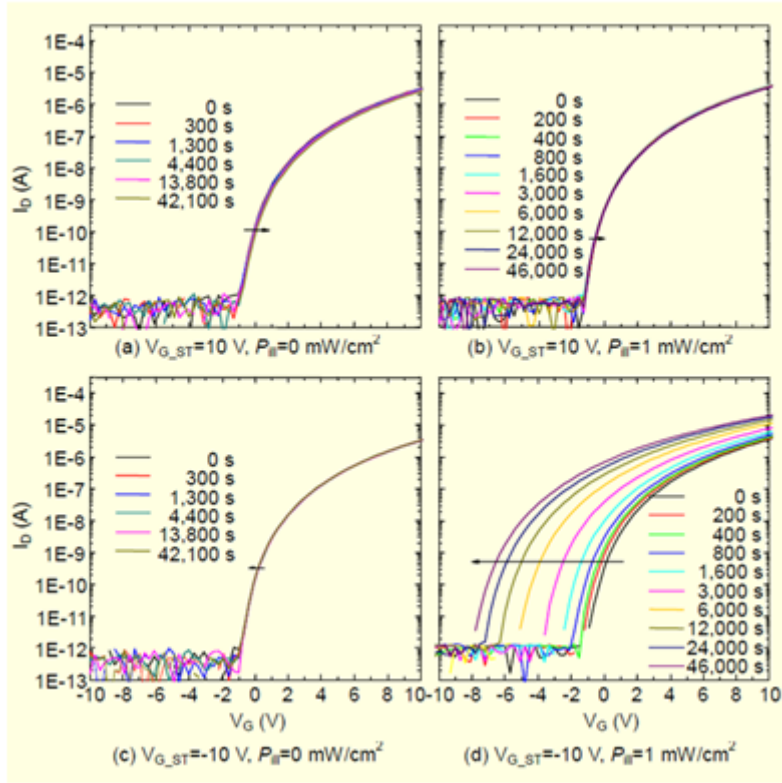


Figure 2.3.1 빛의 조사 유무 및 Gate bias stress 에 따른 ZnO TFT 의 transfer characteristics : (a) dark PBS 조건, (b) PBIS 조건 (빛의 강도 : $1.0\text{mW}/\text{cm}^2$), (c) dark NBS 조건, (d) NBIS 조건 (빛의 강도 동일).³²

i) 빛에 의해 유도된 정공의 포획 (photo-induced hole trapping),³³⁻³⁶
 ii) 산소 공공(V_o)의 빛에 의한 천이 (photo-transition from V_o to V_o^{++}),³⁷ iii) 채널 표면에서 빛에 의한 산소 분자의 화학 탈착 (photo-desorption)^{38,39}이다.

Figure 2.3.2(a)에서 묘사된 바와 같이, 정공의 포획 모델은 빛 에너지에 의해 생성된 정공이 음의 게이트 전압에 의해서 게이트 절연막 쪽으로 이동하게 되고 이렇게 모집된 정공들이 게이트 절연막 내부나 절연막과 채널층 사이의 계면에 포획되어 V_{th} 이동을 유발한다고 해석한다. 이와 같은 trapping 발생 메커니즘의 경우는 계면의 trap이나 채널 bulk의 trapping state 농도에 크게 의존적이다. 게이트 절연막의 특성에 따라서 계면의 특성이나 band-offset 수치가 결정되기 때문에 trapping에 의한 instability는 어떠한 게이트 절연막을 선택하느냐가 중요한 문제 중 하나이다.

두 번째 모델은 산소 공공(Oxygen vacancy; V_o)에 의해서 기인되는 instability 메커니즘이다. n-type으로 도핑된 ZnO의 경우 first principle calculation을 통해 얻은 산소 공공의 formation 에너지는 charging 상태에 따라서 Figure 2.3.3⁴⁰⁻⁴² 과 같다. E_F level이 CBM에 위치하는 경우 열역학적으로 중성 상태의 V_o 가 가장 호의적이다. 그러나, E_F 의 위치에 따라 V_o 의 formation 에너지가 바뀌기 때문에 Figure 2.3.3(d)의 경우를 보면, CBM으로부터 1eV 아래 위치에서 V_o^0 가 V_o^{2+} 로 transition 된다. 즉, E_F 가 CBM 근처에 존재하는 경우에는 V_o^0 가 deep state 이고, VBM 근처에 위치하면 V_o^{2+} 가 V_o^0 상태로 바뀐다. NBS의 경우 인가된 Bias에 의해서 upward band bending이 발생하게 되고 이로 인해 계면 근처에서는 준 중성 E_F 가 아래 방향으로 이동하게 되면서 $V_o^0 \rightarrow V_o^{2+}$ transition을 일으킨다. 빛이 조사되는 경우에도 마찬가지로 transition이 일어난다.

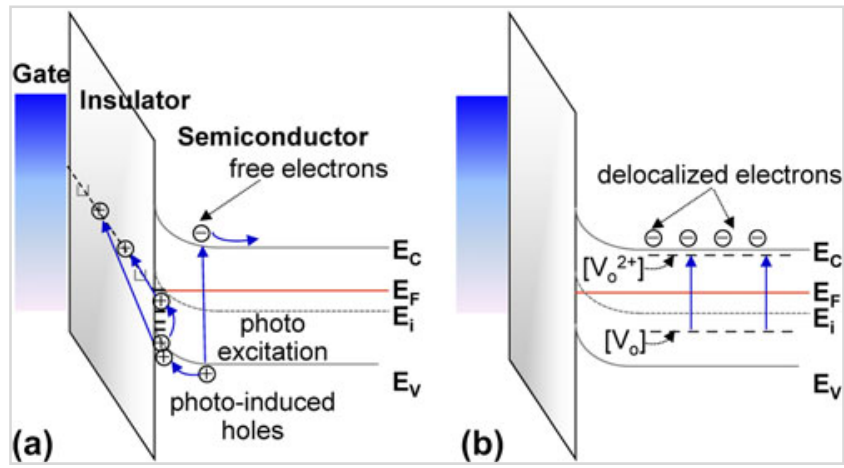


Figure 2.3.2 NBIS instability 관련 Schematic energy band diagram : (a) 빛에 의해 여기된 홀 캐리어의 trapping 및 injection, (b) 중성 상태 산소 공공의 빛에 의한 +2 상태로의 천이.³³

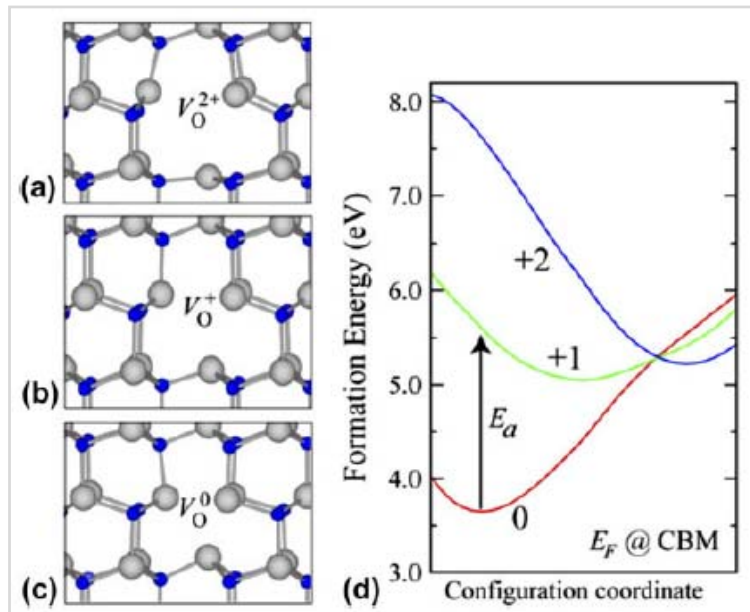


Figure 2.3.3 산소 공공(V_o) 주변의 atomic relaxation model : (a) +2, (b) +1, (c) 중성의 charge state, (d) 배위 좌표 diagram (평균 Zn-O 결합 길이 기준, 중성 상태에서는 12% 안쪽, +2 상태에서는 23% 수준 바깥쪽으로 근접한 Zn 원자들 간의 거리가 변경된다).⁴⁰⁻⁴²

빛에 의해 전달된 에너지에 의해서 두 Vo 상태의 에너지 barrier를 넘게 되어 Photo-ionization에 의한 transition이 발생하고, Vo^{2+} 로 천이되면서 전도대에 자유전자를 내놓게 되어 carrier 농도를 증가시키므로 음의 방향으로의 V_{th} shift를 유발하게 된다. 빛에 의한 천이로 생긴 Vo^{2+} 는 빛이 제거된 후에도 바로 Vo^0 상태로 원복 되지 않는데 이는 두 상태간의 상이한 configuration에 의해서 열적인 barrier가 존재하기 때문이다. 이것이 ZnO 및 HIZO와 IGZO에서도 확인된 persistent photoconductivity (PPC)의 원인이다.^{37,43}

산소 공공에 의한 NBIS 발생은 이상에서 기술한 전자 농도의 증가 외에 Vo^{2+} 가 음의 bias에 의해 계면으로 이동된 후 trapping 된다는 이론도 설득력 있게 받아들여 지고 있다. 또한, 이와 같이 천이로 생긴 Vo^{2+} 가 shallow donor 역할 뿐만 아니라, hole의 deep trapping center로 기여한다는 결과도 보고된 바 있다. 이 논문에서는 I-V curve는 rigid shift로 인해 SS 및 이동도 변화 없이 V_{th} shift만 발생하는데 반해서, C-V curve 상에서는 stretched-out 되는 결과가 확인되었기 때문에 sub-gap state의 creation으로 해석하였다.⁴³ 그리고, Vo^{2+} 의 계면으로의 이동을 차단하여 NBIS를 개선하고자 하는 노력도 있었는데 Al_2O_3 와 같이 Valence band-offset이 큰 물질을 채널 층 내부에 삽입함으로써 hole의 이동을 막아 개선 효과를 얻을 수 있었다.⁴⁴ 또한, 최근에 bulk의 deep 영역 내 +2 charge를 띄는 Vo^{2+} 뿐만 아니라 shallow 영역의 +1 charge를 띄는 double donor의 존재가 NBIS의 또 다른 원인이라는 이론이 추가로 제안되었다.⁴⁵

세 번째는 빛에 의한 화학 탈착 메커니즘이다.(Figure 2.3.4) 이 모델 또한 NBIS 열화에 있어 많은 기여를 하는 것으로 받아들여 지고 있고 최근에는 적절한 passivation 층을 형성하여 이 모델에서 기인된 NBIS 열화 문제는 상당 수준까지 개선되었다.^{46,47,48} 백 채널

영역에서 표면에 닿아 있는 산소 분자들의 변화는 스트레스가 가해지는 동안 채널 내 전자 농도의 변화를 유발하게 된다. 공기 분위기에서 채널의 표면에 산소가 화학 흡착되게 되면 그 산소들은 채널 내 존재하는 전자들을 끌어당기게 되고 이로 인해 채널 내 캐리어 농도는 감소하여 표면 쪽에 공핍 층을 형성하게 된다. 이와 같은 조건에서 빛이 조사되면 흡착되어 있던 산소 분자들이 떨어져 나가면서 다시 비 국제화된 전자를 채널 쪽에 돌려주게 되어 캐리어 농도를 증가시키게 되므로 음의 V_{th} shift가 발생한다.

본 연구에서는 passivation 층을 형성하지 않은 상태에서 실험을 진행하였고, 공정 조건에 따라 상이한 박막 밀도를 가지는 TFT 간의 특성을 비교하는데 있어서는, surface에서의 화학 탈착에 의한 NBIS instability는 크게 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다.

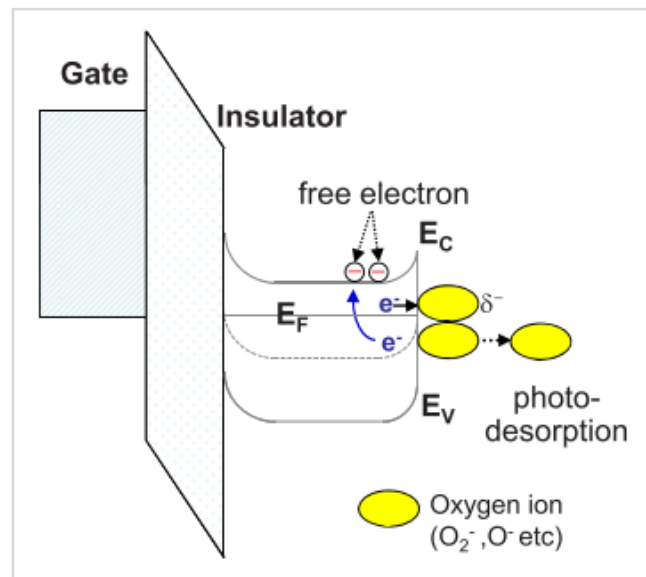


Figure 2.3.4 NBS 조건에서 산소 이온의 Photo-desorption에 의한 V_{th} shift 모식도.³⁹

2.3.2 Stretched-exponential 함수

a-Si:H TFT 에서도 NBIS instability 는 반드시 개선이 필요한 문제 중 하나였다. 공유 결합으로 인해 dangling-bond 에서 기인되는 많은 defect 을 가지고 있기 때문에 이를 해석하기 위한 많은 노력들이 시도 되었다. Instability 결과로 나타나는 V_{th} 의 shift 현상이 시간 의존적이고, stretched exponential 형태를 따른다는 것이 밝혀지면서 현재는 산화물 반도체의 신뢰성 분석에 있어서도 PPC (persistent photoconductivity) 메커니즘 해석을 포함하여 다양하게 활용되고 있다.^{24,43,44,49}

$$\Delta V_{on}(t) = (V_{GS,bias} - V_{on,init}) \left\{ 1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right) \right\}$$

기본적인 형태는 위 식과 같다. $(V_{GS,bias} - V_{on,init})$ 는 Bias stress 가 인가된 초기에 TFT 에 걸리는 전위차를 의미한다. 기본적으로 이 함수는 charge 가 trap 으로부터 나오기 위해 극복해야 하는 에너지 barrier 의 분포가 exponential 하다는 가정에서 시작한다. Trapping time 은 $\tau = v^{-1} \exp(E_A/k_B T)$, 그리고 $\beta = T/T_0$ 로 표현되며 여기서 E_A 는 activation 에너지를, $k_B T_0$ 는 activation energy 의 분포에서 나타나는 slope 를 의미하고 v 는 벗어나기 위해 시도하는 횟수를 나타낸다.⁵⁰

보통, 위 식을 만족시키면서 rigid 한 shift 를 보이는 경우 charge 의 trap 에 의한 instability 로 해석한다. 본 논문에서도 ZTO 산화물 TFT 에서 나타나는 NBIS V_{th} shift 경향이 위 식에 잘 들어맞음이 확인되어 charge trapping 이 원인으로 판단하고 실험을 진행하였다.

2.4 측정 장비 원리

2.4.1 Ellipsometer

Ellipsometry 는 균일한 박막의 두께와 굴절률(refractive index)을 측정하는 광학적인 방법이다. 편면편광(plane-polarized light)이 표면과 일정한 각도로 조사되었을 때, 편광은 표면에 대한 평행성분인 p-편광과 수직성분인 s-편광의 두 성분으로 분리될 수 있다. 이러한 두 성분은 표면과 각기 다른 정도로 상호작용을 하므로, 반사 후에는 두 성분의 상과 진폭이 서로 다르게 변하게 된다. 반사 후의 p-편광과 s-편광이 합쳐지면 타원형 편광(elliptically polarized light) 을 형성하게 된다.(Figure 2.4.1) 따라서 전체적으로 합쳐진 빛의 파장과 편극이 변하게 되는 것이다. Ellipsometry 는 이와 같은 현상에 대해 p-편광과 s-편광의 반사 계수인 γ_p 와 γ_s 사이의 비율을 측정 함으로써 표면과 공기 사이의 전이 범위(transition region)의 두께를 측정하는 방법이다. 측정된 γ_p 와 γ_s 는 아래와 같은 식에 의해서 위상폭인 $\psi(\Psi)$ 와 위상차인 $\delta(\Delta)$ 로 표현된다.

$$\rho = \gamma_p / \gamma_s = \tan(\Psi) e^{i\Delta}$$

Ellipsometry 는 편광된 빛을 사용하여 표면이나 박막의 두께 및 굴절율과 소광계수를 측정하는데, 반사되어 나오는 편광의 상대적인 상 변화로부터 이러한 값들을 측정하기 때문에 보통의 반사 측정 장치(reflection measure)보다 감도가 뛰어나다.(Figure 2.4.2)

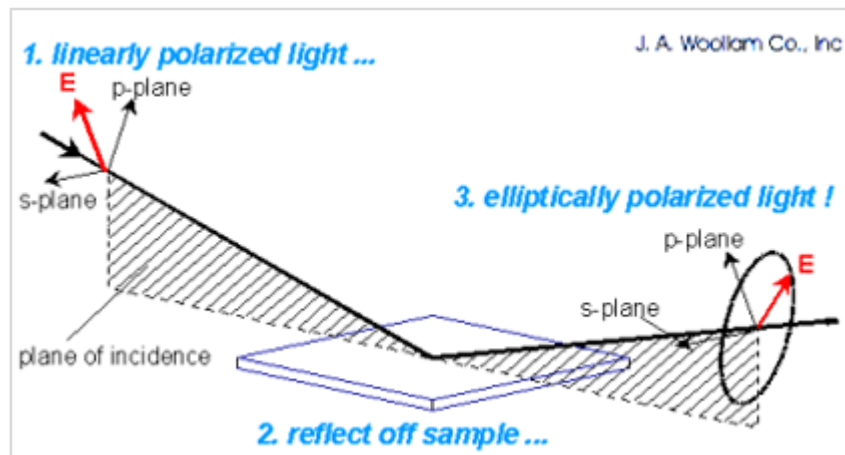


Figure 2.4.1. Ellipsometry 원리

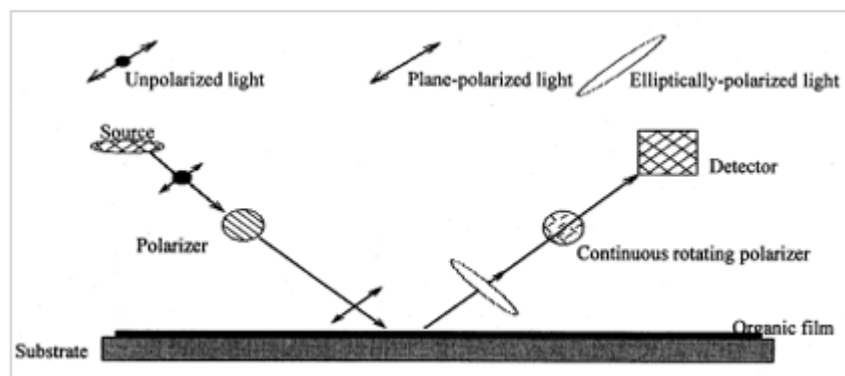


Figure 2.4.2. Ellipsometer 구성도

2.4.2 X-ray reflectivity (XRR) measurement

XRR 분석법은 grazing incident X-ray beam 으로부터 얻어진 X-ray 반사 강도 곡선을 분석하여 두께, 밀도, 표면 거칠기 등의 박막 특성을 얻어내는 방법이다. X-ray 가 평탄한 물질의 표면에 조사될 때, total reflection 을 나타내는 임계각(θ_c)보다 작은 각도로 지나게 되면 모두 반사된다. 따라서 X-ray 반사율은 물질의 굴절율과 X-ray 의 파장에 관련되고, 보통의 경우 Cu-K α X-ray 를 이용한다. Figure 2.4.4 는 bulk Si 의 계산된 X-ray 굴절율 그래프이고, Figure 2.4.5 는 임계각보다 입사각이 작을 때, 같을 때, 그리고 더 클 경우에 대한 X-ray optics 를 나타낸다. 임계각 보다 작은 각도로 입사할 때는 총 반사율이 나타나며 물질 내부로 X-ray 가 침투하지 않는다. 입사각이 증가함에 따라 반사율이 급속도로 감소하는데 거울처럼 반사되는 X-ray 의 비율은 θ^4 에 비례해서 감소한다.

X-ray 반사율 측정법을 통해 구할 수 있는 가장 대표적인 파라미터가 두께와 밀도이다. 관찰되는 scattering X-ray 선들은 물질을 이루고 있는 각각의 전자들에 의한 scattering 의 합이다. Figure 2.4.6 은 Si 기판위 증착된 Au 박막의 두께에 따른 X-ray 반사도 곡선이다. 일반적으로, I/I_0 의 normalized 된 intensity 의 log 스케일로 표현되는데 X-ray 반사 강도의 넓고 다이나믹한 범위 때문이다. Au 박막 표면과 Au 와 Si 의 계면에서 반사된 X-ray 의 간섭에 의해서 반사도 profile 에 oscillation 이 나타나게 되고, 이것에 의해서 박막의 두께를 알 수 있다. 막두께가 두꺼울수록 oscillation 주기가 짧아진다. Figure 2.4.7 은 같은 20 nm 두께의 다른 밀도를 가지는 세가지 박막에 대한 반사도 측정 결과이다. 진동의 크기와 임계각은 밀도에 대한 정보를 제공해 준다. 진동의 크기는 측정하고자 하는 박막과 기판의 밀도 차이에 비례해서 커진다.

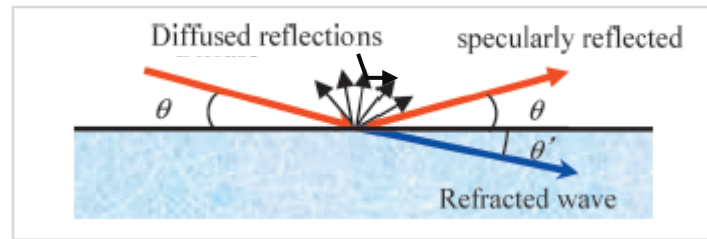


Figure 2.4.3 물질 표면에서 X-ray 의 반사와 굴절.

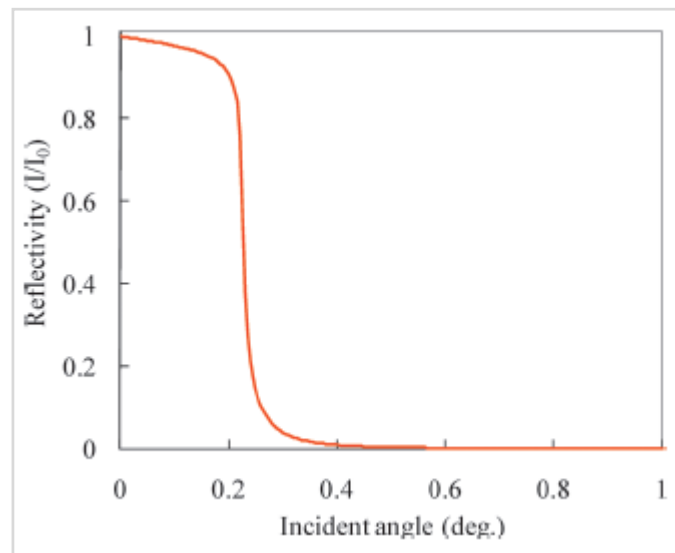


Figure 2.4.4 Si 의 반사율 곡선

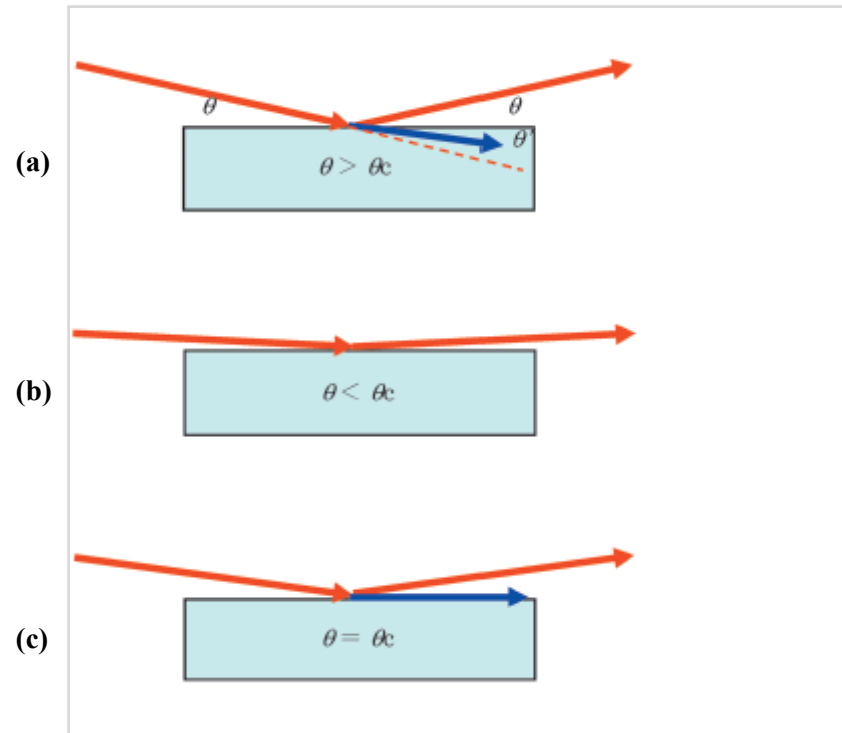


Figure 2.4.5 Grazing angle 변화에 따른 X-ray 의 반사와 굴절 : (a) 입사각 < 반사 임계각 → 모든 입사 X-ray 가 반사됨, (b) 입사각 = 반사 임계각 → 입사 X-ray 가 표면을 따라 진행, (c) 입사각 > 반사 임계각 → 굴절에 의해서 입사 X-ray 가 물질 내부로 침투.

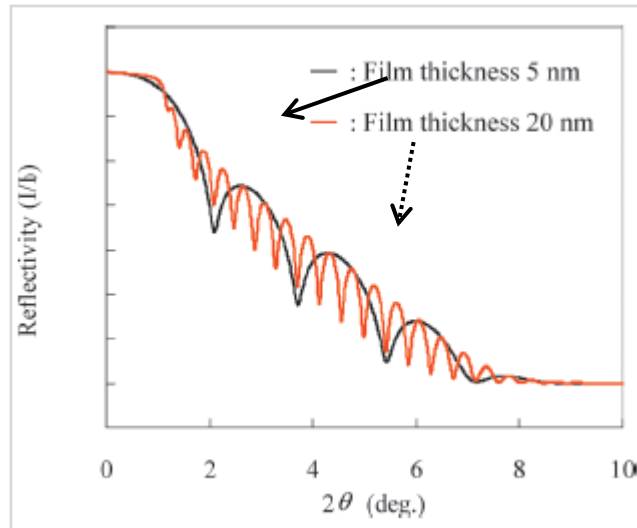


Figure 2.4.6. Si 기판 위 막 두께가 다른 Au 박막의 반사도 : (a) 5 nm, (b) 20 nm.

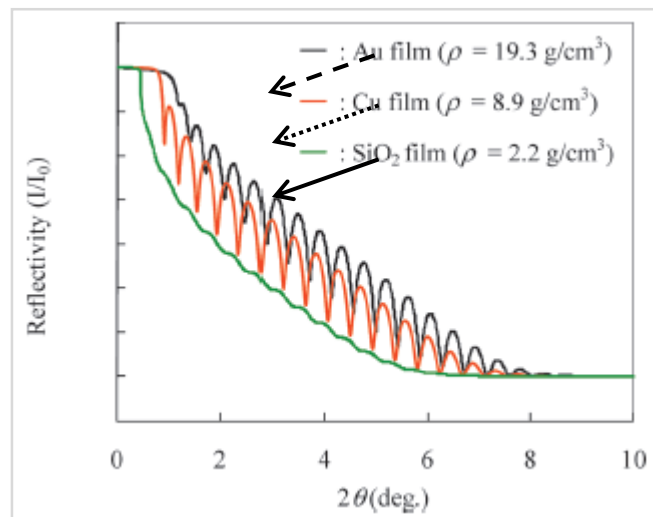


Figure 2.4.7 Si 기판위 Au, Cu, SiO₂ 박막의 X-ray 반사도 곡선 : (a) Au, (b) Cu, (c) SiO₂.

제 3 장. 실험방법

3.1 산화물 박막의 스퍼터링 증착

산화물 반도체와 ITO 전극의 증착은 RF/DC magnetron 스퍼터 시스템(CS5000, SNTek Corp.)을 이용하였다. Figure 3.1.1(a)는 스퍼터 시스템을 나타낸 사진이고, (b)는 음극인 타겟의 표면 자기장 세기를 증가시키기 위해 자석을 추가한 사진이다. 이를 통해 전자와 Ar 이온의 충돌을 증가시켜 플라즈마 형성을 촉진시킬 수 있다.⁵¹

3.2 ZTO 박막 증착

본 실험에 사용된 ZTO 박막은 100nm 두께의 thermal oxide 층을 가지는 highly 도핑된 p-형의 실리콘 웨이퍼 위에 증착 하였다. 타겟은 3인치 직경으로 ZnO:SnO₂(1:1 at%) 조성을 사용하였고, 기판으로부터 타겟까지는 ~15 cm의 거리를 유지하였다. 스퍼터링 챔버 내 기본 압력은 1.0×10^{-6} Torr 이하로 유지한 상태에서 모든 증착을 진행하였다. 기타 공정 조건인 rf power 및 공정 압력은 각각 100 W 및 5 mTorr 조건을 기본으로 하였으며, 이를 기준으로 split 평가를 진행하여 박막의 밀도를 변화시키면서 평가를 진행하였다. 공정에 사용되는 gas 유량은 O₂와 Ar의 비율(O₂/O₂+Ar)을 0.3으로 적용 하였고, 증착이 완료된 샘플은 대기 상태에서 350℃ 1시간 열처리 하였다. 공정 조건에 대한 세부 사항은 Table 3.1.1에 요약되어 있다.

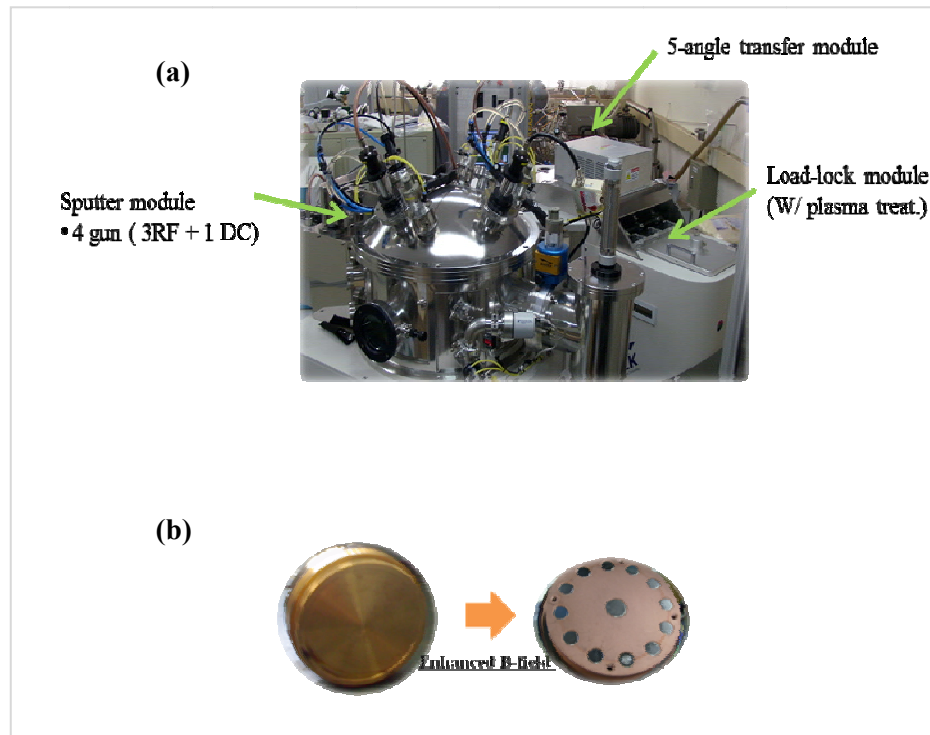


Figure 3.1.1 (a) 스퍼터 시스템, (b) enhanced magnetic field 구조(우측)와 일반적 형태(좌측)의 음극 비교.

Table 3.1.1 ZTO 박막의 스퍼터링 공정 조건

| 공정 조건 | ZTO |
|--------------------------------|--------------------------------|
| Target | ZnO:SnO ₂ (1:1 at%) |
| Sputtering Power (W) | 100(기본), 150, 200 |
| Initial Pressure (Torr) | $< 1.0 \times 10^{-6}$ |
| Sputtering Pressure (Torr) | 15, 5(기본), 0.5, 0.2 |
| Target-Substrate Distance (cm) | ~ 15 |
| Substrate Rotation Rate (rpm) | 12 |
| Substrate Temperature | Room Temperature |
| Sputtering Gas Flow (sccm) | Ar = 7 |
| Reactive Gas Flow (sccm) | O ₂ = 3 |

3.3 박막 트랜지스터 제작

트랜지스터의 게이트 전극은 높게 도핑된 p-형 실리콘 웨이퍼 자체를 이용하였고, 게이트 절연막은 절연막으로부터 기인되는 charge injection 등의 side effect를 배제하기 위해 고 품질의 thermal SiO₂ 박막이 사용되었다. 소스/드레인 전극으로는 ITO(tin-doped indium oxide; In₂O₃:SnO₂=90:10 wt%)를 DC 스퍼터 공정으로 형성 하였으며, 50 W 조건에서 Ar gas 만을 이용하였다. 소스/드레인 전극의 패턴 형성은 shadow mask를 이용하였고 채널의 length와 width는 각각 300/1000 um 이다.(Figure 3.3.1)

3.4 분석방법

제작된 산화물 박막의 막두께는 굴절율을 고정한 상태에서 ellipsometer 장비를 이용하여 측정하였다. 화학 결합 상태는 Al K α 소스의 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, SIGMA PROBE, Thermo VG, U.K)를 이용하였고 광 전자의 결합 에너지 보정을 위해 C-C 결합의 C 1s peak를 284.5 eV에 할당하였다. 그리고, Bulk 영역 내 산소 공공의 농도를 측정하기 위해서 O 1s XPS spectra의 depth profiling을 수행하였다.

박막의 표면 roughness와 morphology는 atomic force microscopy (AFM, JEOL, JSPM-5200) 장비를 이용하여 scan length 2.0 um 조건으로 측정하였다. 박막 밀도는 High-resolution X-ray reflectivity (XRR)로 측정된 데이터를 PANalytical X'Pert Reflectivity software package로 fitting 하여 산출하였다.

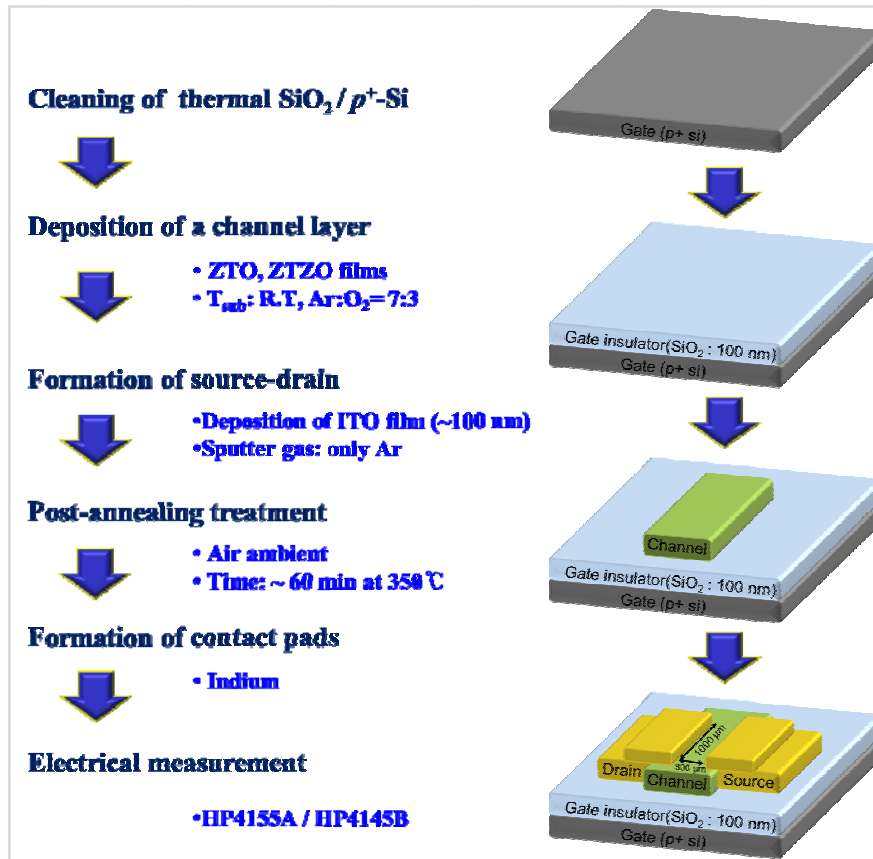


Fig. 3.3.1 박막 트랜지스터 공정 진행 과정 및 제작된 구조

그리고, hall mobility 및 캐리어 농도는 van der Pauw configuration을 이용하여 Hall effect 측정법으로 구하였다.

전기적 특성 및 신뢰성은 HP 4145B와 HP4155A 반도체 분석 장비를 사용하여 상온 상태에서 측정하였다. ZTO 기반 FET 소자의 NBIS 효과를 측정하기 위해서 다음의 작업들을 수행하였다. 인가된 전압은 게이트 -20 V , 드레인 10 V 이며 시간에 따른 V_{th} shift 정도를 측정하기 위해서 스트레스가 인가되는 중간에 transfer curve를 측정하였다. 조사하는 빛의 소스로 halogen lamp를 이용하였고, band-pass filter를 통해 파장대를 조절 하였는데 주로 600 nm 파장대의 빛을 인가하였다.

제 4 장. 실험결과 및 고찰

4.1 공정 조건에 따른 ZTO TFT 특성 변화

4.1.1 개요

ZTO TFT 의 전기적, 신뢰성 특성을 향상시키기 위해 다양한 공정 조건들을 평가하고 각 조건에서 제작된 산화물 박막의 특성을 검토하여 가장 중요한 파라미터를 찾는 것이 실험의 목적이다. 먼저 ZTO TFT 의 기판으로 사용되는 웨이퍼를 포함하여 Target 종류와 같은 재료적인 측면에서 평가를 진행해 보았고, 열처리 환경의 영향성도 확인해 보기 위해 열처리 챔버도 변경해 보았으나 큰 유의차를 보이지는 않았다. 공정 조건에 대한 평가는 (1) RF power, (2) 공정 gas, (3) 박막 두께(공정 시간), 그리고 (4) 공정 압력 이상 4 가지에 대하여 진행하였다. 박막의 밀도가 TFT 의 전기적인 특성 및 신뢰성에 가장 중요한 인자임을 찾았고 이와 같이 TFT 의 특성에 영향을 주는 이유에 대해서 고찰해 보았다.

4.1.2 RF power

스퍼터 공정으로 박막 증착 시, power 가 높아지게 되면 target 에 충돌하는 Ar^+ 이온의 운동 에너지가 증가하여 target 물질의 원자들을 떼어내기 용이해지며, 동시에 sputtered 되어 튀어나오는 원자들 또한 강한 전기력에 의해 가속되어 기판에 붙기 때문에 증착 속도가 증가하게 된다. Figure 4.1.1 는 RF power 에 따른 ZTO TFT 의 초기 특성 및 NBIS 신뢰성 결과이다. Power 외 나머지 공정

조건은 동일하게 고정한 상태에서 진행하였으며 측정된 값들은 Table 4.1.1 에 정리되어 있다.

Power 가 높은 조건에서 제작된 TFT 의 이동도 및 SS 가 양호한 결과를 나타내었고, NBIS 결과상으로도 더 안정적인 소자 특성을 보였다.

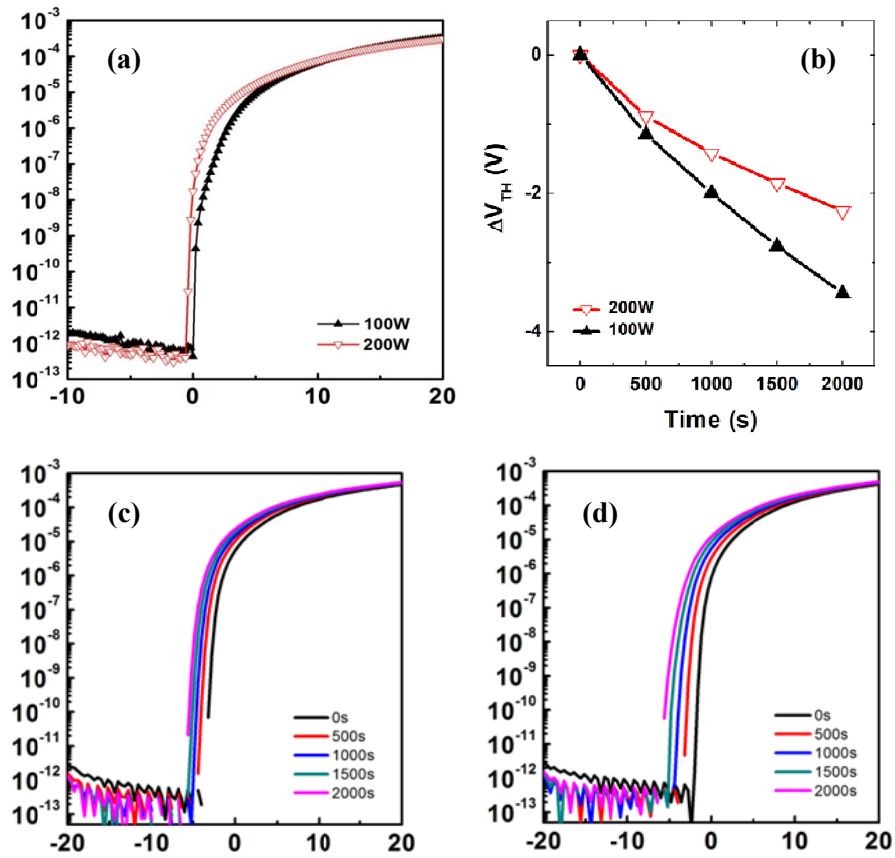


Figure 4.1.1 RF power split(100/200 W) 평가 결과 : (a) transfer curve, (b) NBIS 결과 비교 (2000 s), (c, d) 각각 200, 100 W 시료의 V_{th} shift 결과.

Table 4.1.1 RF power 에 따른 전기적 특성 및 NBIS 측정 결과.

| Power 조건 | V_{th} (V) | Mobility (cm^2/Vs) | SS (V/decade) | NBIS (V) |
|----------|-----------------|---|------------------|-------------|
| 100 W | 0.46 | 17.0 | 0.51 | -3.45 |
| 200 W | -0.19 | 21.3 | 0.23 | -2.26 |

※ 기타 공정 조건은 동일 (5 mTorr, Ar only, 30 nm thickness)

4.1.3 공정 Gas

스퍼터링 공정은 plasma 를 이용하기 때문에 Ar gas 를 주입하여 진행하는데 산화물의 박막의 경우 산화를 촉진시키기 위해 O₂ gas 를 주입하기도 한다. 본 실험에서는, Ar 과 O₂ 의 유량을 조절하여 Ar:O₂ 의 비율을 10:0(Ar only)과 7:3(기본), 두 조건으로 split 하여 평가를 진행하였다.

Figure 4.1.2 와 Table 4.1.2 는 초기 전기적 특성을 측정한 결과이다. O₂ gas 를 주입하지 않고 Ar gas 만으로 공정을 진행한 경우의 TFT 샘플에서 더 양호한 결과를 얻을 수 있었고 NBIS 신뢰성 평가 결과도 마찬가지로 Ar only 조건이 더 양호했다. (논문에는 수록하지 않음.) 선행 연구들에서 공정간 산소의 분압이 높을수록 박막에 형성되는 산소 공공의 농도가 낮아지고 캐리어 농도가 감소하기 때문에 전도도가 떨어진다는 결과들이 보고된 바 있다.^{51,52} 본 실험 결과에서도 전도도의 변화 경향은 같은 이유로 설명할 수 있겠으나, NBIS instability 또한 개선되는 부분에 대해서는 해석하기 어려운 부분이 있다. 스퍼터링 관점에서 보면 공정 gas 내의 산소 함유량이 높아짐에 따라 플라즈마 내의 Ar⁺ 이온의 수는 감소하므로 스퍼터링 yield 는 떨어질 것이다. O₂ 분자가 증가될수록 산소 음이온의 수는 늘어나고 전기장에 의해 양극인 기판 쪽으로 가속되어 re-sputtering 에 의한 desorption 을 일으킬 수 있다. 또한 산소 분자의 농도 증가는 O₂ poisoning 효과에 의해 타겟 표면에 산화막을 형성하고 yield 감소를 유발하기도 한다. 이와 같은 현상들은 모두 박막의 밀도를 낮추는 결과를 초래하였는데 보다 자세한 내용은 다음 절에서 다루기로 한다.

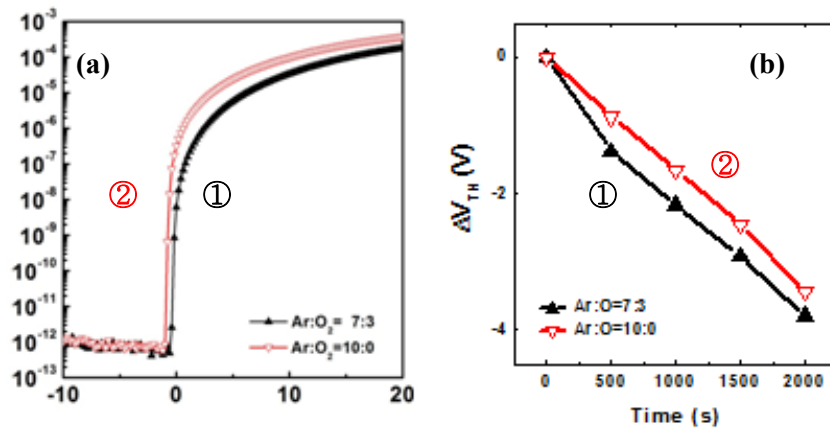


Figure 4.1.2 스퍼터링 gas 조건에 따른 (a) transfer curve 및 (b) NBIS V_{th} shift. (Ar:O₂= ①7:3, ②10:0).

Table 4.1.2 스퍼터링 gas 조건에 따른 전기적 특성 및 신뢰성 결과.

| Gas 조건 | V_{th} (V) | Mobility (cm ² /Vs) | SS (V/decade) | NBIS (V) |
|-------------------------|-----------------|-----------------------------------|------------------|-------------|
| Ar:O ₂ = 7:3 | -0.11 | 15.3 | 0.34 | -3.80 |
| Ar:O ₂ =10:0 | -0.76 | 25.3 | 0.18 | -3.43 |

※ 기타 공정 조건은 동일 (100 W, 5 mTorr, 20 nm thickness)

4.1.4 박막 두께 (증착 시간)

박막 두께는 모든 공정 조건이 동일한 상태에서 공정 진행시간을 의미한다. 박막 두께 또한 TFT 특성에 영향을 미치는 요인 중 하나로 뒤에서 자세하게 논의 되겠지만, 초기 전기적인 특성의 경우는 절연막과 채널 사이의 계면이 중요하게 작용하기 때문에 막 두께의 영향을 크게 받지 않는다. 반면에 bulk 특성까지 포함되어 나타나는 값인 SS 나 NBIS instability 는 막 두께의 변화에 의해 영향을 많이 받는다. 박막 내 defect density 가 일정하다면 박막 두께의 증가는 전체 defect 수의 증가를 의미한다. 이는 NBIS 특성이 bulk 특성에 크게 좌우된다는 예시로 이해되기도 한다.^{37,44}

여기서 고려해야 할 부분은 증착 시간이 박막의 균질화에 미치는 영향이다. PET위에 DC magnetron sputtering을 이용하여 IZO박막을 증착한 실험에서 박막 두께가 증가할수록 roughness는 나빠지면서 캐리어 농도가 증가했다는 결과가 있었다.⁵³ 이러한 결과는 증착이 진행되는 동안 챔버 내 분위기가 변하여 막의 특성이 변화된 것으로 이해할 수 있고, 본 실험에서도 공정이 진행될수록 증착 속도가 감소하는 경향이 확인되었기 때문에 증착 시간의 증가에 따른 막질 변화 가능성을 고려하게 되었다. 이 부분에 대해서는 4.2.1 절에서 추가 실험 결과와 함께 논의하고자 한다. Figure 4.1.3 및 Table 4.1.3은 동일한 공정 조건에서의 막 두께 split 평가 결과이다. 증착 시간의 증가에 따른 특성 열화 효과를 배제하기 위해서 연속으로 증착하지 않고 구분 증착하여 막 두께를 달리하였다.(30nm 1회, 2회, 3회) 이동도는 예상과 같이 막 두께에 의한 유의차를 보이지 않았고 SS 값과 NBIS Vth shift 량은 막 두께가 증가할수록 높은 값을 나타내었다. 계면의 trap density는 동일하나 bulk의 defect 수가 증가됨으로 인해 전체 defect 농도가 증가되었기 때문으로 판단된다.

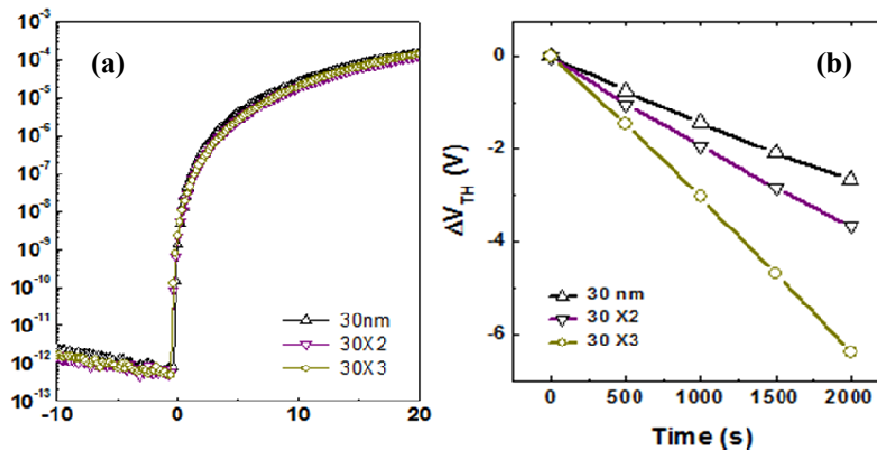


Figure 4.1.3 박막 두께에 따른 (a) transfer curve 및 (b) NBIS 결과.

Table 4.1.3 박막 두께에 따른 전기적 특성 및 신뢰성 결과.

| 두께 조건 | V _{th} (V) | Mobility (cm ² /Vs) | SS (V/decade) | NBIS (V) |
|-----------|------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------|
| 30 nm | 0.105 | 9.6 | 0.276 | -2.65 |
| 30 nm X 2 | 0.074 | 9.4 | 0.384 | -3.68 |
| 30 nm X 3 | 0.063 | 10.2 | 0.399 | -6.39 |

※ 기타 공정 조건은 동일 (150 W, 5 mTorr, Ar:O₂=7:3)

4.1.5 공정 압력

스퍼터링 공정 진행 시 공정 압력은 박막의 특성 개선을 위해 기본적으로 최적화가 필요한 공정 변수 중 하나이다. 파센 커브를 통해 공정 압력이 낮아지게 되면 반응하는 Ar^+ 이온의 감소로 방전 전류가 줄어들어 증착 속도가 감소하거나, sputtered 원자가 기판으로 진행되는 동안 gas 내 원자들과 충돌하는 횟수가 감소하여 높은 운동에너지를 가지고 증착에 참여할 수도 있다. Sputtering 되어 나온 입자의 운동에너지는 다음의 Kevin Meyer eq. 을 통해 가늠할 수 있다.⁵⁴

$$E_F = (E_0 - k_B T_G) \exp \left[n \ln \left(\frac{E_F}{E_i} \right) \right] + k_B T_G$$

E_F 는 sputtered 되어 나온 입자의 기판 도달시의 에너지, E_0 는 타겟을 떠날때의 에너지, T_G 는 gas 의 온도, E_F/E_i 는 충돌 전후의 에너지 비율, 그리고 n 은 gas 내에서 충돌이 일어나는 횟수이다. 여기서 n 과 E_F/E_i 는 아래와 같이 주어진다.

$$n = \frac{dP_w \sigma}{k_B T_G}, \quad \frac{E_F}{E_i} = 1 - \frac{2\eta}{(1 + \eta)^2}$$

P_w 는 sputtering power, σ 는 cross-section, 그리고 η 는 충돌하는 입자들의 원자 무게 비율이다.

Sputter 공정을 이용한 박막 증착에서는 공정 압력 변경과 관련된 실험이 많이 진행되어 왔다. 산화물 박막에서도 ITO, ZnO, 그리고 SnO_2 등 공정 압력을 낮추는 경우, 물리적, 전기적인 특성이 변화 되었다는 많은 연구 결과들이 있었다.⁵⁵⁻⁵⁷ 공통적으로 morphology 개선과 같은 물리적인 특성은 향상 되었으나 전기적인 특성 관점에서는 실험마다 차이를 보였다. 본 실험에서도 ZTO 박막에 대해 공정 압력 조건에 따른 특성 변화 관련 평가를

진행하였고 RF power 와 공정 gas 조건이 다른 여러 가지 조합의 조건에서 각각 공정 압력을 변경한 결과, 공통적으로 공정 압력이 낮을수록 채널의 이동도는 높고 SS 는 낮으며 on current 또한 증가됨을 확인할 수 있었다.(Figure 4.1.4) NBS 및 NBIS 신뢰성 평가 부분 에서도 공정 압력이 낮은 조건에서 제작된 TFT 가 전압과 빛에 의한 스트레스에 대해 더 높은 안정성을 나타내었다.(Figure 4.1.5)

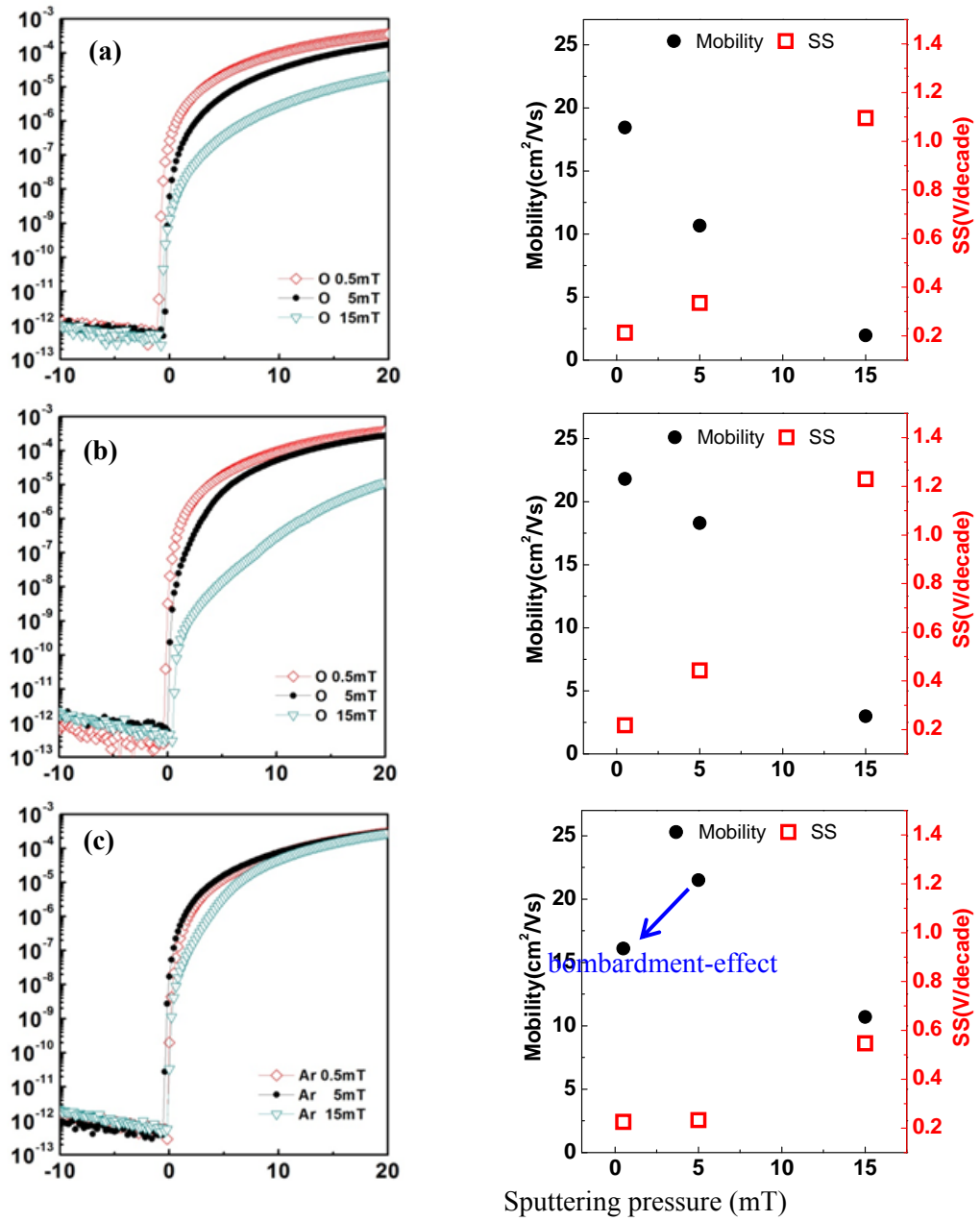


Figure 4.1.4 다양한 공정 조건에서 공정 압력 변화에 따른 transfer curve 및 전기적 특성 결과 : (a) [100 W, Ar:O₂=7:3, 20 nm], (b) [200 W, Ar:O₂=7:3, 30 nm], (c) [200 W, Ar:O₂=10:0, 30 nm]

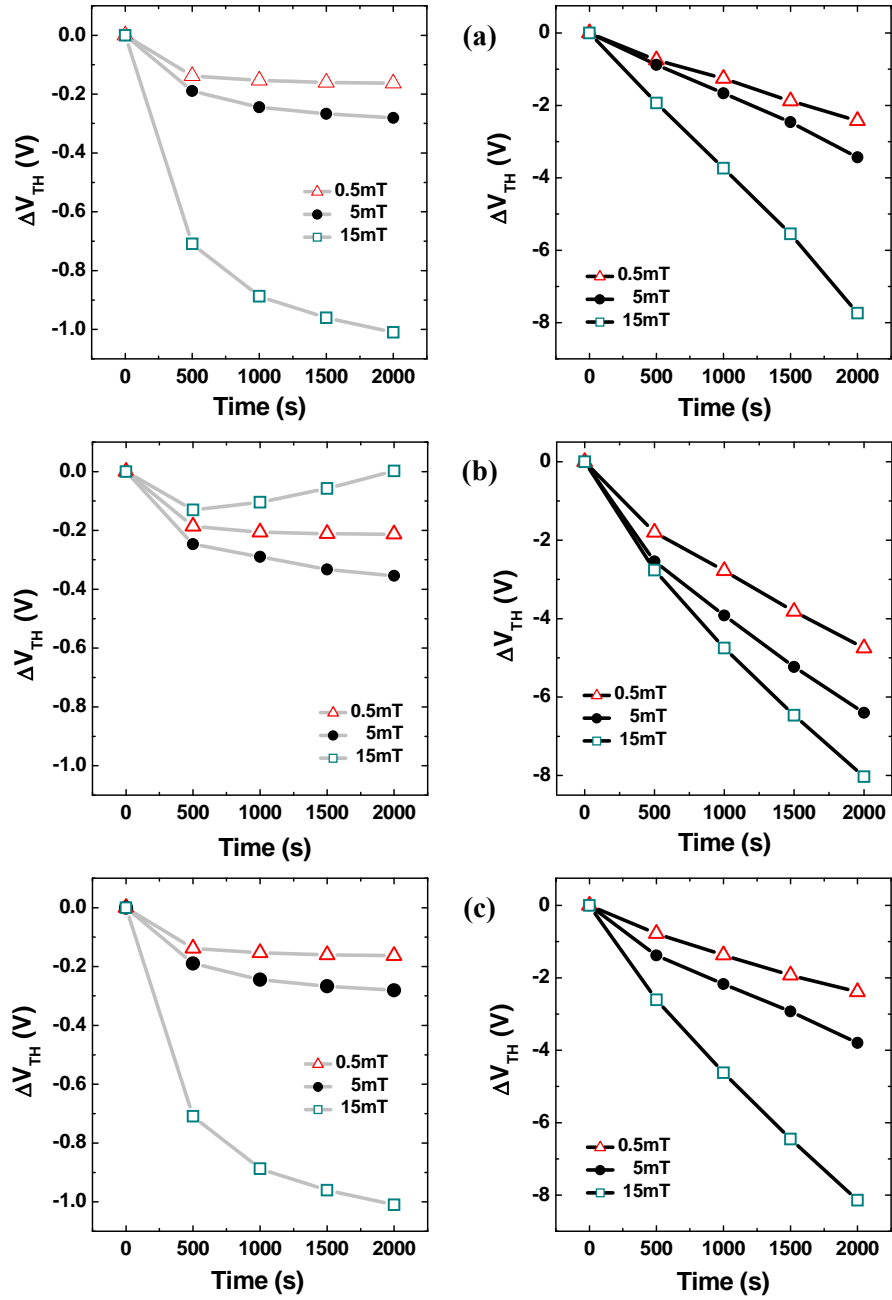


Figure 4.1.5 다양한 공정 조건에서 공정 압력 변화에 따른 신뢰성 평가 결과 (좌측:NBS, 우측:NBIS) ; (a) [100 W, Ar:O₂=7:3, 20 nm], (b) [200 W, Ar:O₂=7:3, 30 nm], (c) [200 W, Ar:O₂=10:0, 30 nm]

4.2 공정 조건 변경 시 변화되는 박막 특성 분석

4.2.1 증착 속도

앞선 실험에서 공정 변수 4 가지에 대한 평가를 진행하였고 각 변수에 대해 유리한 조건을 찾을 수 있었다. 이제부터는 이런 조건들에서 제작된 산화물 TFT 가 어떠한 원인에 의해서 개선된 특성을 보이게 되었는지를 찾아 보고자 하였다.

첫 번째로 확인한 항목은 공정 조건에 따른 증착 속도 차이였다. Figure 4.2.1 에서 나타나듯이 TFT 특성이 양호했던 조건에서 증착 속도가 높게 나타나는 경향이 확인되었다. 증착 속도가 높다는 것은 단위 시간당 더 많은 입자가 기판에 도달한다는 것으로 기판에 도달한 입자들이 에너지 측면에서 안정한 위치까지 이동하는 시간은 짧아지기 때문에 막질 측면에서는 불리할 수도 있고, 빠른 속도로 빈자리를 채울 수 있기 때문에 반대로 유리할 수도 있다. 본 실험에서는 후자에 의한 영향이 컸던 것으로 사료된다. 이와 더불어 추가로 확인된 부분은 막 두께가 증가할수록 증착 속도가 감소하는 경향을 보인다는 점이다. Fig. 4.2.2 는 서로 다른 공정 조건 4 가지 경우에서 막 두께가 20 에서 40 nm 로 증가(증착 시간이 두배)함에 따른 평균 증착 속도를 나타낸 것이다. 조건에 관계 없이 증착 시간이 증가함에 따라서 증착 속도는 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 앞선 결과에서 증착 속도가 떨어지는 조건에서 제작된 TFT 일수록 특성이 떨어지는 것을 확인하였기 때문에 증착 시간이 증가함에 따른 증착 속도 감소 또한 박막 특성의 열화를 유발할 것이라 판단하였고, 이와 같은 현상이 발생하게 되는 원인을 찾고자 추가 실험을 진행하였다.

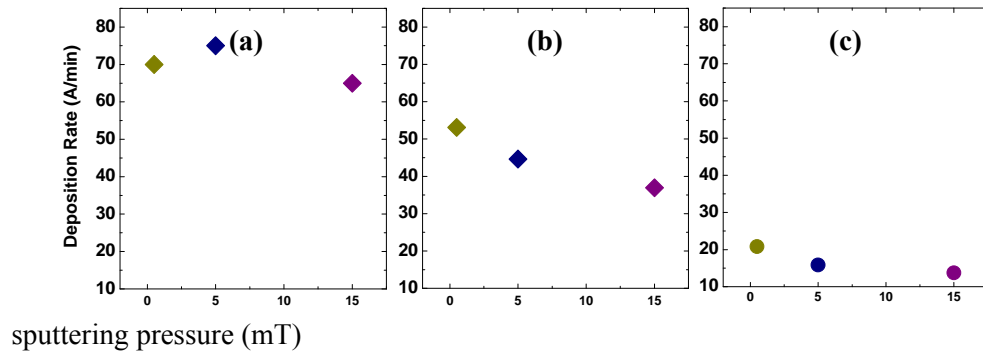


Figure 4.2.1 공정 조건 별 증착 속도 : (a) [200 W, Ar:O₂=10:0], (b) [200 W, Ar:O₂=7:3], (c) [100W, Ar:O₂=7:3]

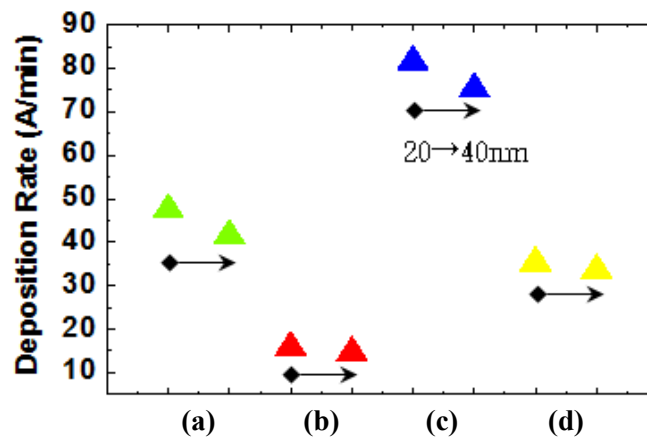


Figure 4.2.2 다양한 공정 조건(공정 압력은 5 mT 로 동일)에서 막 두께 증가에 따른 증착 속도 변화 : (a) [200 W, Ar:O₂=7:3], (b) [100 W, Ar:O₂=7:3], (c) [200 W, Ar:O₂=10:0], (d) [100 W, Ar:O₂=10:0]

앞선 실험에서 증착 시간이 증가할수록 나중에 증착되는 박막의 특성이 나빠진다는 것과, 공정 gas 비율을 변경한 평가를 통해 O₂ 분자의 비율이 증가할수록 마찬가지로의 현상이 나타난다는 것을 확인한 바 있다. Ar gas 만으로 증착을 진행한 경우에도 열화 정도는 적지만 동일한 현상이 발생하는 것으로 미루어 target 으로부터 떨어져 나온 산소 분자가 공정 gas 내 산소의 함량을 증가시키는 것으로 짐작되었다. 이와 같이 공정 gas 내 존재하는 산소 분자들은 타겟 poisoning 을 유발하거나, Ar 양이온의 함량을 감소시켜 sputtering 효율을 감소시키고, 산소 음이온이 증착되는 박막에 impingement 되면서 re-sputtering 효과를 유발할 수도 있다.^{58,59}

먼저, 공정이 진행됨에 따라 증가할 것으로 예상되는 산소의 함량을 감소시키기 위해서 같은 공정 조건에서 박막을 증착하되, 공정 중간에 pumping step 추가 유무에 따른 유의차 실험을 진행해 보았다. 물론, 총 증착 시간은 동일하며, pumping 으로 base pressure 까지 떨어뜨린 후에 계속 증착을 진행하였다. Figure 4.2.3 과 Table 4.2.1 에 정리된 바와 같이 pumping step 추가 시 같은 공정 조건, 같은 박막 두께를 가지는 TFT 시료간에 특성 차이가 발생하였다. 이 실험 결과를 통해서 공정이 진행됨에 따라 내부 Gas 의 상태가 변화되고 그로 인해 박막의 특성이 바뀐다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 막 두께 및 박막의 밀도에 있어서는 차이를 볼 수 없었다.

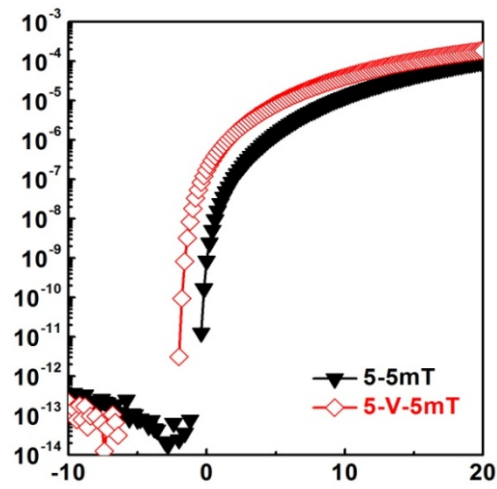


Figure 4.2.3 Pumping step 추가에 따른 transfer curve 비교.

Table 4.2.1 Pumping step 추가 효과 평가 결과.

| 공정 조건 | Mobility (cm ² /Vs) | SS (V/decade) | NBIS (V) | Thickness (nm) | Density (g/cm ³) |
|-------------|-----------------------------------|------------------|-------------|-------------------|---------------------------------|
| 5-5 mT | 8.1 | 0.415 | -7.14 | 32.2 | 4.55 |
| 5-pump-5 mT | 10.7 | 0.338 | -5.50 | 31.9 | 4.50 |

※ 기타 공정 조건 (100 W, Ar:O₂=7:3, 5-5 mT 조건은 연속 증착)

이어서, 앞서 열거한 열화 원인 중 타겟 poisoning 영향성에 대해 확인해 보고자 pre-sputtering 조건을 변경하여 실험해 보았다. Pre-sputtering 은 Main 증착 공정을 시작하기 전에 target 의 오염을 제거하거나 플라즈마를 안정한 상태로 만든 후, 균질한 박막을 형성하기 위한 목적으로 진행하는데 이때 사용하는 gas 의 O_2 유량을 split 하여 target 의 산화 정도를 달리 하고자 하였다. 산소에 의한 poisoning effect 는 중성 상태의 산소 원자나 분자들이 물리적 흡착에 의해 target 에 달라붙어 생기는 현상으로 진공도가 높아지면 쉽게 떨어져 나온다. 때문에 중간에 pumping 과정을 진행하지 않기 위해서 pre-sputtering 을 이용한 평가를 진행하였고, 이때 형성된 산화막은 main 증착 시 영향을 줄 것이라 예상하였다. $Ar:O_2=10:0$, $7:3$, $3:7$ 의 3 가지 조건에 대해 평가를 진행하였고 실제 박막 증착은 동일하게 $Ar:O_2=7:3$ 조건에서 진행 하였다. Table 4.2.2 는 pre-sputtering gas 조건에 따른 TFT 의 전기적 특성 및 신뢰성 결과이다. 산소 유량을 변경하여 산화막이 형성되는 정도를 달리하는 실험을 진행하였으나 조건별로 뚜렷한 차이는 보이지 않았고, 따라서 target poisoning 보다는 gas 내 증가된 산소 입자들이 re-sputtering 에 의해 박막 특성을 열화시키는 것으로 해석할 수 있다.

Table 4.2.2 Pre-sputtering gas 조건에 따른 TFT 특성 및 신뢰성 요약.

| Pre-sputtering gas 조건 | Mobility (cm^2/Vs) | SS (V/decade) | NBIS (V) |
|------------------------------|---|------------------|-------------|
| Ar : O ₂ = 10 : 0 | 13.5 | 0.289 | -2.56 |
| Ar : O ₂ = 7 : 3 | 13.9 | 0.271 | -2.02 |
| Ar : O ₂ = 3 : 7 | 11.6 | 0.324 | -2.48 |

4.2.2 박막의 표면 상태

표면 상태는 박막의 특성을 가늠하는 지표 중 하나로, 표면 상태에 따라 물리적, 전기적 특성에 많은 영향을 받는다. TFT 소자의 반도체로 이용되는 다양한 박막의 경우에도 결정질 구조 대비 비정질 구조를 가지면서 얻는 이점 중 대표적인 것이 표면의 roughness 개선이다. 이는 interface 나 surface 에서의 결함 농도에 영향을 줄 뿐만 아니라, specific surface area 의 감소로 불필요한 반응이 발생할 가능성 또한 줄이는 효과가 있다.

공정 압력 변경에 따른 박막 특성 변화는 다양한 논문들에서 이미 확인되었고,^{51,55} 대부분 공정 압력이 낮은 조건에 형성된 박막의 morphology 가 개선된다는 내용이었다. 본 실험에서도 공정 압력에 따른 박막의 표면 분석 결과(AFM), 낮은 압력 조건에서 제작된 박막의 표면 상태가 가장 양호한 것으로 확인되었다. (Figure. 4.2.4)

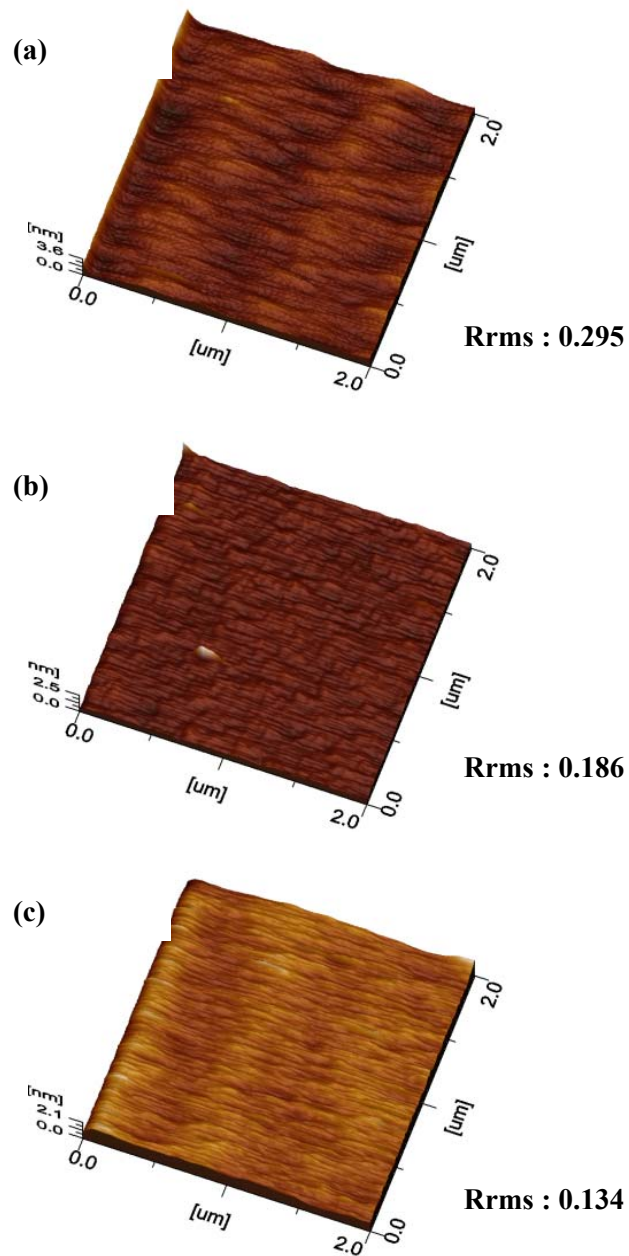


Figure. 4.2.4 공정 압력에 따른 AFM 표면 분석 결과 : (a) 15 mTorr, (b) 5 mTorr, (c) 0.5 mTorr. (기타 공정 조건 : 100 W, Ar:O₂=7:3)

4.2.3 박막의 밀도

다음으로 각 공정 조건별 박막의 밀도를 XRR 장비를 이용하여 측정하였다. Figure 4.2.5 (a)는 다른 조건은 고정한 상태에서 공정 압력을 변경하여 제작한 박막의 밀도 측정 결과이다. 그래프 상에서 뚜렷하게 구분이 되듯이, 공정 압력이 감소할수록 박막의 밀도가 증가하는 경향을 나타내었다. (b)는 공정 gas 및 막 두께 변경에 따른 밀도 변화 측정 결과로 O₂ gas 없이 Ar gas 만으로 공정을 진행한 경우와 막 두께가 낮은 박막에서 밀도가 높게 측정되었다. 앞선 공정 조건 평가 결과, 전기적 특성 및 신뢰성이 양호했던 조건들에서 공통적으로 밀도가 높게 측정되었고 이는 박막의 밀도가 소자 특성과 밀접한 관계가 있음을 의미한다. Figure 4.2.6 은 다양한 공정 조건 9 가지 경우에서 박막의 밀도와 해당 박막을 이용하여 제작된 TFT 의 이동도 및 NBIS 신뢰성 특성 간의 상관 관계를 도식화 한 것이다. 박막의 밀도에 따른 전기적 특성 및 신뢰성 경향이 매우 일치한다는 것을 볼 수 있으며, 이를 통해 박막의 밀도가 소자의 특성을 결정하는 가장 중요한 인자임을 알 수 있다.

ZTO 박막의 완벽한 결정상의 이론 밀도는 6.6~6.7g/cm³ 수준으로 예측되고 있다. 비정질 ZTO 박막의 경우, 완벽한 화학양론이 가정될 경우 결정상 대비 (3~5) % 수준의 밀도 감소가 예상된다.⁶⁰ 이는 비정질상의 특성을 고려하여 long range ordering 이 존재하지 않는 원자 배치를 시뮬레이션 한 결과로, 결합각의 dispersion 으로 인한 coordination number (CN) 및 bond length 변화로부터 기인한다. 그러나, 이와 같은 구조적인 차이만으로는 측정 결과상의 밀도 값을 가질 수 없고 때문에 pore 나 void 등의 defect 의 존재를 고려하지 않을 수 없다.

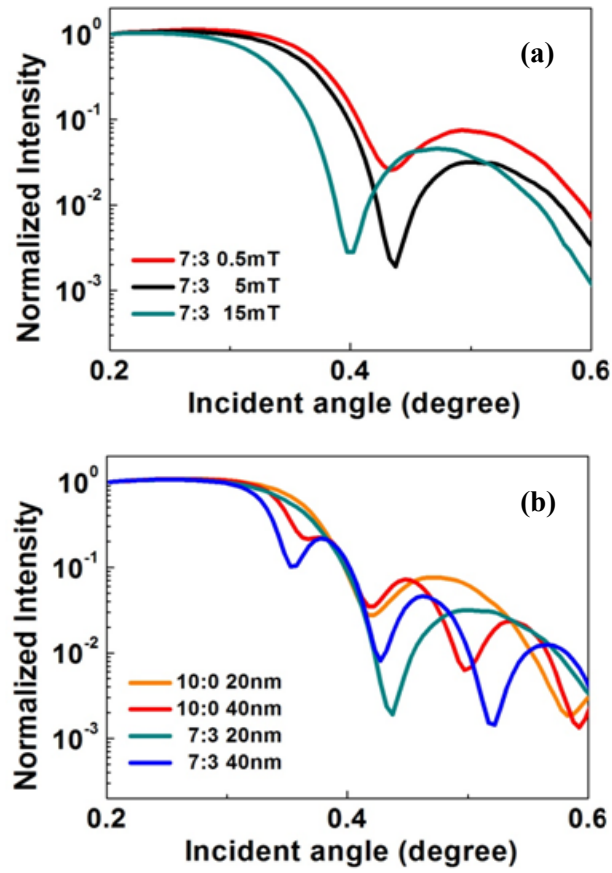


Figure. 4.2.5 각종 공정 조건에서의 X-ray reflectivity spectrum : (a) [100 W, Ar:O₂=7:3, 20 nm] 조건에서 공정 압력 평가 결과, (b) [100 W, 5 mTorr] 조건에서 공정 gas 유량 및 막 두께 평가 결과.

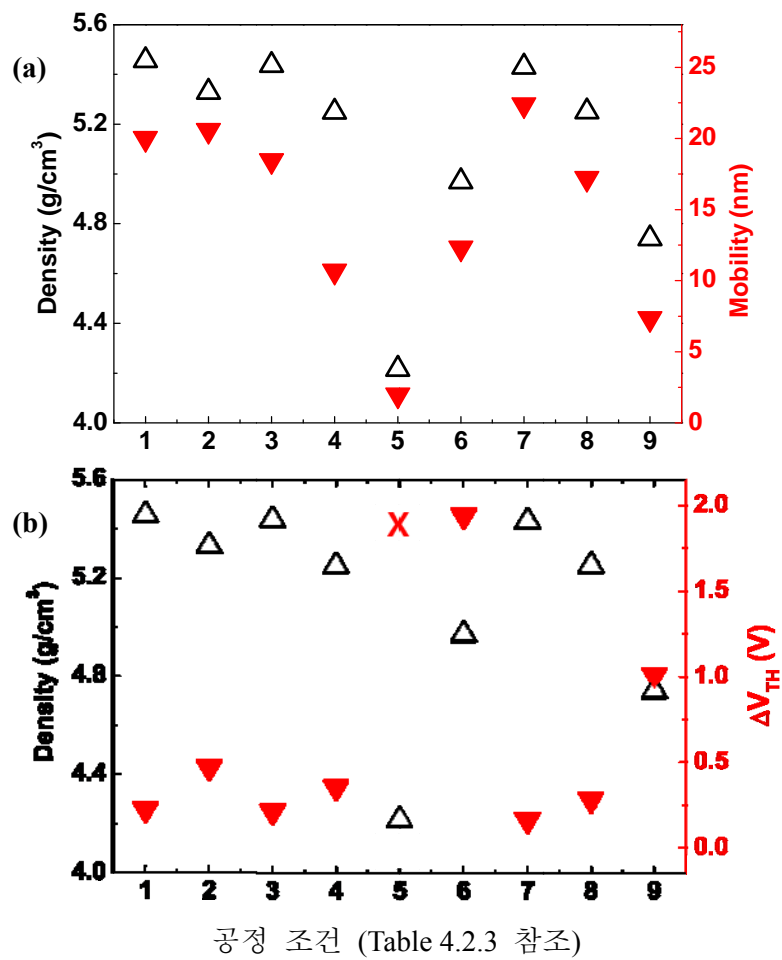


Figure 4.2.6 박막 밀도에 따른 (a) TFT 이동도 및 (b) NBIS Vth shift.

Table 4.2.3. 공정 조건에 따른 박막 밀도 측정 결과.

| 공정조건 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Ar:O ₂ | 10:0 | 10:0 | 7:3 | 7:3 | 7:3 | 7:3 | 7:3 | 7:3 | 7:3 |
| Power(W) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 200 | 200 | 200 |
| 압력(mTorr) | 5 | 5 | 0.5 | 5 | 15 | 5 | 0.5 | 5 | 15 |
| 막두께(nm) | 20 | 40 | 20 | 20 | 20 | 40 | 30 | 30 | 30 |
| 밀도(g/cm ³) | 5.46 | 5.33 | 5.44 | 5.25 | 4.22 | 4.97 | 5.43 | 5.25 | 4.74 |

4.2.4 산소 공공의 농도 (Oxygen vacancy)

서론에서도 언급 하였듯이, 이상적인 산화물은 절연체의 특성을 나타내는 것이 일반적이다. 최근에는 ZTO 박막을 이용하여 절연막으로 사용하고자 하는 노력도 행해지고 있다. 이와 같은 산화물이 반도체 재료로서 사용될 수 있는 것은 기본적으로 산소 공공(V_o)과 같은 결함이 존재하기 때문이며, 산화물 반도체에서 일어나는 많은 현상들이 V_o 의 해석을 통해서 이해되고 있다.

공정 조건에 따라서 산소 공공의 농도가 어떤 차이를 보이는지 확인하기 위하여 XPS 분석을 진행하였고, 분석용 시료로는 서로 다른 공정 압력 조건(5, 0.5, 0.2 mTorr)에서 제작된 ZTO 박막을 이용하였다. 먼저 조건별 transfer curve 및 XRR fitting 을 통해 박막의 기본 특성을 확인하였다.(Figure 4.2.7) 선행 평가 결과에서와 마찬가지로 5 mTorr 조건 대비 0.5 mT 조건에서 박막의 밀도가 높았고 전기적 특성도 양호한 결과를 보였다. 그러나, 0.2 mTorr 조건의 시료는 0.5 mTorr 대비 유사한 밀도를 가졌고 전기적인 특성 또한 비슷한 수준이었는데 공정 압력이 낮은 조건에서는 유의차가 적게 나타나는 것으로 판단하였다.

이와 같이 초기 특성을 확인한 시료에 대하여 산소의 화학 상태를 통해 산소 공공의 농도를 비교하기 위해 XPS 분석을 진행하였다. 광전자의 결합 에너지를 보정하기 위해서 C-C 결합에 관여하는 C 1s peak를 284.5 eV로 고정하였다. 측정된 O 1s spectra는 다음 세 가지의 다른 peak들로 분리된다. ① 산소 공공이 없는 lattice oxygen peak(530.0 eV), ② 산소 결핍 영역에서의 lattice oxygen peak (531.1 eV), ③ metal hydroxide peak (531.9 eV).

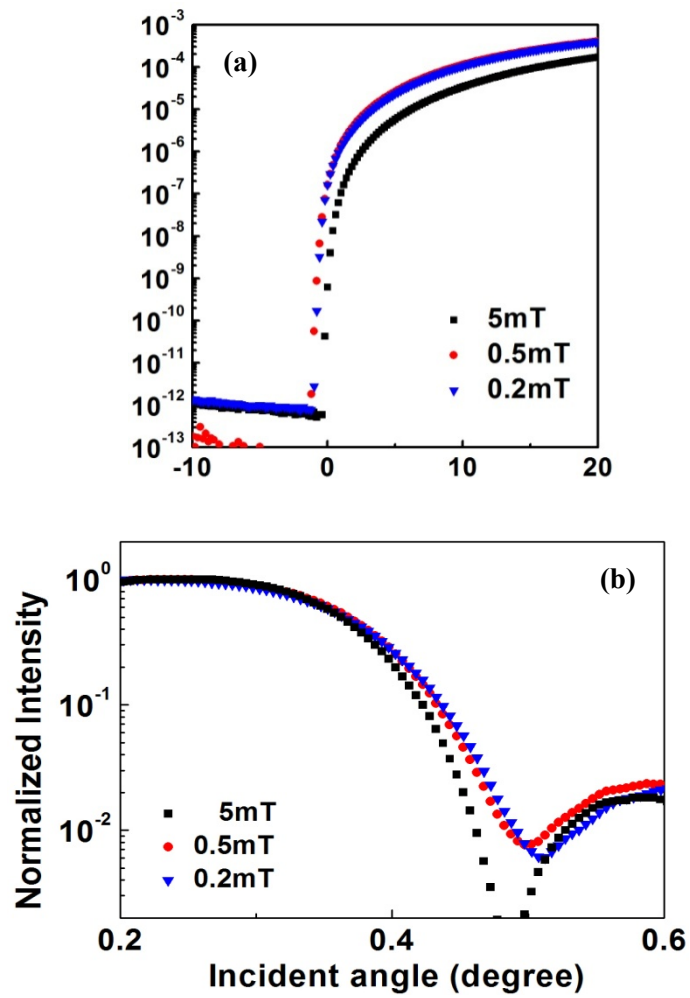


Figure 4.2.7 XPS 분석용 시료의 공정 압력 조건에 따른 박막 특성
결과 : (a) transfer curve, (b) X-ray reflectivity spectrum.

Figure 4.2.8 은 각 시료들의 O 1s spectra 이며, 산소 공공과 관련된 531.1 eV 에서의 peak 를 비교해 보면 5 mTorr 조건이 0.5 mTorr 나 0.2 mTorr 조건의 시료보다 상대적인 면적이 크게 나타났다. 수치상으로 표현하면, Table 4.2.4 에 정리된 바와 같이 산소 원자가 차지하는 전체 사이트 중에서 각 조건별로 12~17 % 수준이 빈 자리로 존재하며 높은 공정 압력 조건에서 제작된 박막은 낮은 공정 압력 조건의 박막 대비 4~5 % 수준 더 많은 비율의 산소 공공을 가지고 있었다. Table 4.2.5 에 전기적, 신뢰성 특성과 함께 산소 공공의 비율을 정리하였다. 해당 결과를 통해 밀도가 낮은 박막이 더 높은 농도의 산소 공공을 가진다는 것을 확인할 수 있었는데, 산화물 반도체에서는 산소 공공이 캐리어의 생성원이 되기 때문에 산소 공공의 농도가 높을수록 전계 효과 이동도는 높아지는 것이 일반적인 현상이나 본 실험 결과에서는 오히려 낮게 나타났다. 이 부분에 대해 좀더 정확한 해석을 위해서 Hall 측정을 진행해 보았다.

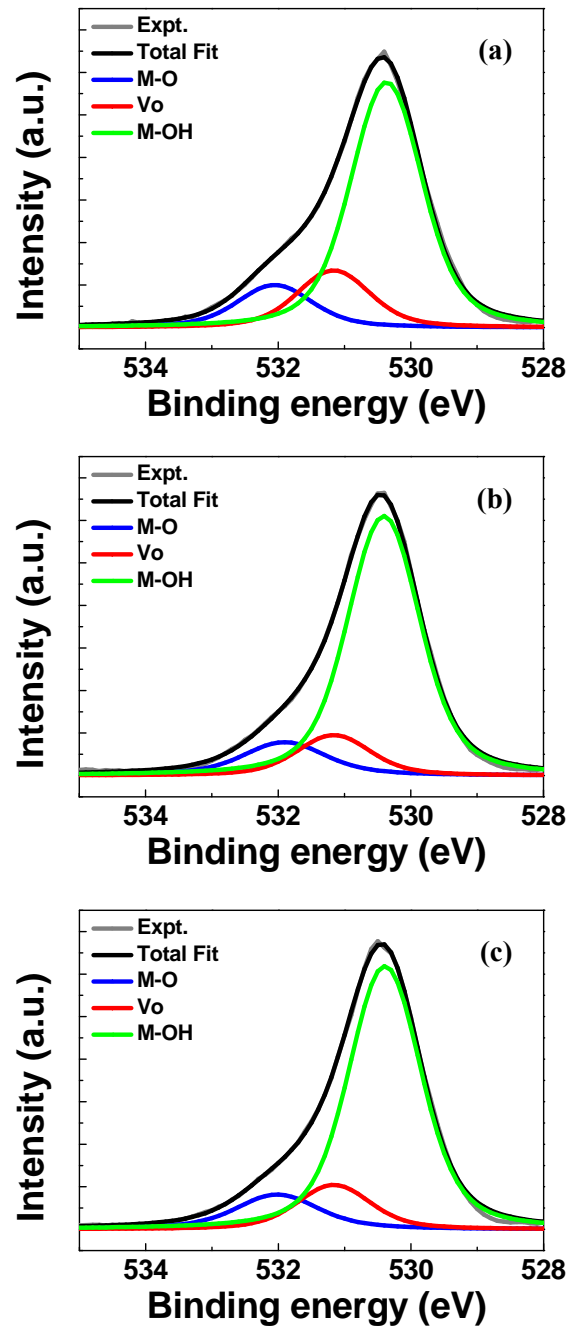


Figure 4.2.8 공정 압력별 XPS O $1s$ spectra 및 de-convolution 결과 : (a) 5 mTorr, (b) 0.5 mTorr, (c) 0.2 mTorr.

Table 4.2.4 XPS spectra로부터 추출된 O 1s peak portion 비교.

| 공정 압력 | O 1s peak [eV] | | |
|-----------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| | Lattice oxygen (530.4 ± 0.07) | Oxygen deficient (531.16) | Hydroxyl (532.0 ± 0.07) |
| 5 mTorr | 0.703 | 0.168 | 0.129 |
| 0.5 mTorr | 0.762 | 0.121 | 0.116 |
| 0.2 mTorr | 0.753 | 0.129 | 0.117 |

Table 4.2.5 서로 다른 공정 압력 조건 시료의 특성 측정 결과 요약.

| 공정 압력 | Vth (V) | Mobility (cm ² /Vs) | SS (V/decade) | NBIS (V) | Vo 비율 (%) |
|-----------|------------|-----------------------------------|------------------|-------------|--------------|
| 5 mTorr | 0.16 | 10.2 | 0.353 | 5.11 | 16.8 |
| 0.5 mTorr | -0.72 | 22.5 | 0.277 | 5.69 | 12.1 |
| 0.2 mTorr | -0.60 | 22.4 | 0.217 | 5.62 | 12.9 |

4.2.5 Hall measurement

Table 4.2.6 은 앞서 XPS 분석을 진행한 시료에 대해 추가로 Hall 측정한 결과이다. 산소 공공의 농도에서 차이를 보였기 때문에 농도가 높았던 높은 압력 조건의 시료에서 캐리어 농도 또한 높게 나타날 것으로 예상하였지만 유의차는 미미한 수준이었다. 그러나, Hall 이동도에서는 큰 차이를 보였고 공정 압력이 낮을수록 높은 값이 얻어졌다. 전기적인 특성 분석 시 전계 효과 이동도 측면에서 차이를 보인 것은 결국 각 박막 시료의 Hall 이동도 차이에서 기인된 것으로 짐작되었다.

비정질 IGZO 에서 보고된 바 ²¹와 마찬가지로, 다 성분계 물질로 이루어진 산화물 반도체에서는 캐리어의 농도가 증가함에 따라 이동도도 함께 증가하는 경향을 보일 수 있다는 것이 익히 알려져 있다. 본 실험에서는 캐리어의 농도는 유사하였고 hall 이동도에 있어서만 차이를 보였기 때문에, 이는 주요 운반자인 전도대의 전자가 느끼는 scattering 의 정도에 따른 평균 자유 행로(mean free path)의 차이로부터 기인한 것으로 생각하였다. 그래서, 평균 자유 행로를 수치적으로 표현해 보고자 Ioffe-Regal criterion equation²² 을 이용하였고, Hall 측정 결과로부터 얻어진 데이터를 통해 elastic mean free path(l_e)를 가늠해 볼 수 있었다. l_e 값이 보어 반경 (~6 Å) 보다 짧을 경우에는 전자가 deep localized 되어 전도에 기여하지 못하는 것으로 정리하고 있는데 이와 같은 내용을 그대로 인용하여 해석할 수는 없겠으나, 산출한 결과값들을 보면 조건에 관계없이 10 Å 이상으로 절연 특성을 보이지 않았고, 예상대로 이동도가 낮은 5 mTorr 조건의 박막에서 가장 낮은 l_e 값을 가졌다.

Table 4.2.6 공정 압력에 따른 Hall measurement 결과.

| 공정 압력 | n (/cm ³) | μ_{Hall} (cm ² /Vs) | l_e (Å) |
|-----------|-------------------------|---|-----------|
| 5 mTorr | 5.94E+15 | 4.1 | 15.4 |
| 0.5 mTorr | 4.54E+15 | 13.0 | 44.0 |
| 0.2 mTorr | 1.16E+15 | 14.8 | 31.9 |

4.2.6 박막의 조성

다 성분계 산화물의 경우 각각의 원소들이 기여하는 역할이 상이하기 때문에 원소들의 조성 변화는 박막의 특성에 상당한 영향을 미친다. 때문에 조성 변화에 따른 막의 특성 변화에 대해서 산화물 재료 및 공정 종류에 따라 많은 연구가 있었고 현재에도 진행되고 있다. 본 논문에서는 스퍼터링 공정 조건에 따라서 박막의 특성이 바뀌는 것을 확인하였고 특히 박막의 밀도가 TFT 소자의 특성에 상당히 주요한 역할을 한다는 것을 기술하고 있다. 그러나, 이와 같은 특성 변화가 조성 차이에서 기인된 것은 아닌지 확인해 볼 필요가 있었다.

Figure 4.2.9 는 스퍼터링 압력 조건을 달리하여 박막의 밀도가 다른 시료들을 제작한 후 XRF 분석을 통해 조성 차이를 확인한 결과이다. 공정에 사용된 타겟 물질은 Zn 와 Sn 의 비율이 1:1 이며, 이를 통해 제작된 비정질 박막의 조성은 Zn, Sn 그리고 산소의 비율이 1:1:3 수준으로 추정된다. 실제 측정된 결과에서는 Zn 가 Sn 대비 미량 많기는 하지만 거의 1:1 의 비율로 증착 되었음을 확인할 수 있었고 공정 압력에 따라 박막의 밀도는 크게 변화되지만 조성은 거의 일정하게 유지됨을 확인할 수 있었다. Figure 4.2.10 은 ZTO 에서 Zn Oxide 의 성분비를 변화시킴에 따른 이동도 값의 변화를 나타낸다.⁶¹ 이 결과를 통해서 앞선 실험들에서 계측되었던 이동도 값 수준의 차이를 보이기 위해서는 조성에 있어 많은 변화가 있어야 한다는 것을 알 수 있고 결과적으로 스퍼터링 공정을 통해서 제작한 박막에서는 조성비의 변화는 거의 없고 밀도의 변화에 의해서 특성이 좌우된다고 해석할 수 있다.

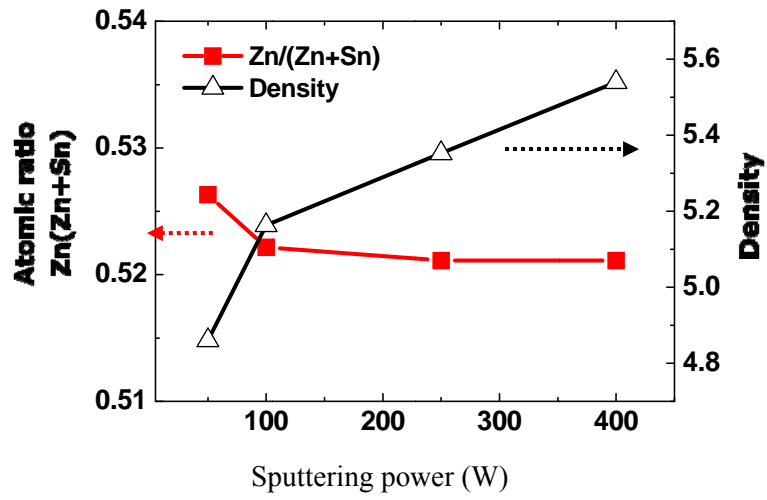


Figure 4.2.9 공정 조건(Power)에 따른 밀도와 조성 성분비의 관계.

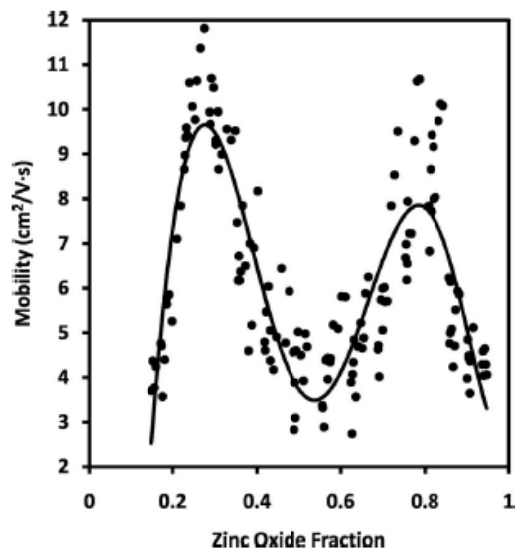


Figure 4.2.10 ZTO 에서 Zinc Oxide 비율과 이동도 간의 상관 관계.⁶¹

4.3 박막의 밀도가 TFT 특성에 영향을 주는 원인 분석

4.3.1. 적층 구조 평가

앞선 여러 가지 평가 결과를 통해 박막의 밀도가 TFT 특성에 영향을 주는 critical 한 인자임을 확인하였다. 이제부터는 어떠한 메커니즘에 의해 이와 같은 결과들이 나타나는 것인지 확인해 보고자 한다. 우선 SiO_2 게이트 절연막 기반에서 ZTO 산화물의 밀도가 가장 큰 영향을 미치는 영역을 찾고자 서로 다른 밀도의 박막을 연속 증착하여 다중막 채널의 TFT 를 제작하였다. 크게 절연막과 산화막 사이의 계면, 산화물 bulk, 그리고 surface 의 세 영역으로 구분하여 밀도의 영향을 가장 크게 받는 위치를 찾는 것이 본 실험의 목적이었다. 박막의 밀도 차이는 다른 공정 조건은 고정한 상태에서 가장 영향을 크게 주는 변수인 공정 압력을 split 하여 실험을 진행하였다.

Figure 4.3.1(a)는 이와 같이 제작된 채널의 구조이며, Figure 4.3.1(b)는 해당 채널 층을 가지는 TFT 의 초기 transfer curve 이다. Gate 절연막과 계면을 형성하는 박막의 종류에 따라 5 mTorr 공정 압력에서 증착된 낮은 밀도를 갖는 박막의 TFT 와 0.5 mTorr 조건의 높은 밀도를 갖는 박막의 TFT 를 각각 좌측과 우측에 구분하였다. TFT 특성은 계면 특성에 의해 크게 영향을 받기 때문에 계면에 높은 밀도의 박막이 형성되는 경우 초기 특성이 양호할 것으로 예상하였고 측정 결과상으로도 그렇게 나타났다. Figure 4.3.2 는 NBIS instability 측정 결과이다. Stress 조건은 V_g : -20 V 에 V_d : 10 V, 그리고 600 nm 파장의 빛을 이용하였다.

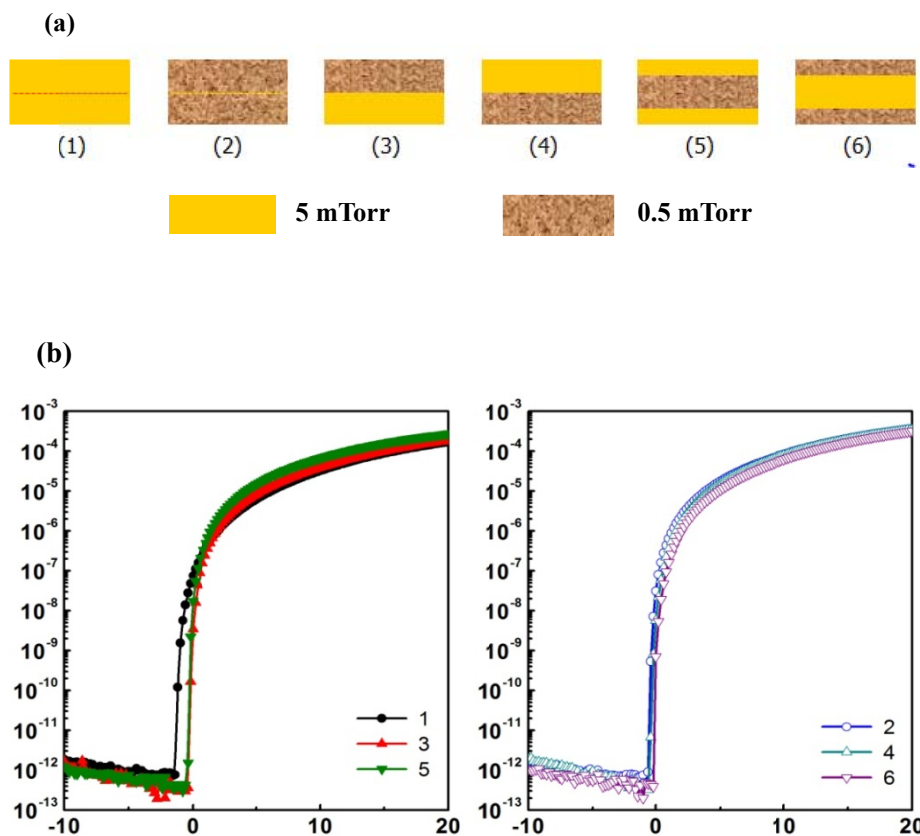


Figure 4.3.1 서로 다른 밀도의 박막을 가지는 적층 채널 TFT 평가 :
 (a) 다중 채널 구조 (5 mTorr 및 0.5 mTorr 에서 연속 증착), (b) 각
 채널 구조로 제작한 TFT 의 초기 transfer curve.

기본적으로 낮은 공정 압력 조건에서만 증착된 (2) 조건의 시료가 가장 양호한 특성을 나타내었고 불리한 조건에서만 증착된 (1) 조건의 시료가 가장 좋지 않았다.(Figure 4.3.2) 이는 신뢰성 특성의 경우는 bulk 전체가 영향을 주기 때문으로 해석할 수 있으며, 나머지 조건들의 결과를 통해서 낮은 밀도의 박막이 계면에서 멀수록 신뢰성 측면에서는 유리한 것으로 보여진다.

Figure 4.3.3 은 NBIS V_{th} shift 경향을 stretched-exponential 함수 (SEF)로 나타낸 것이다. 산화물 반도체의 NBIS 특성 또한 a-Si:H TFT 에서 해석되는 것과 마찬가지로 charge trapping 현상이 주요 발생 원인 중 하나로 해석되고 있는데 SEF 은 이와 같은 charge trapping 에 의한 열화임을 확인할 수 있는 대표적인 방법이다.⁶² Figure 4.3.3 (a)는 시간에 따른 V_{th} shift 경향을 log scale 로 나타낸 것으로, dot 는 실제 측득된 data 이고 실선은 추출된 파라미터 값으로부터 fitting 한 결과이다. 측득된 값이 SEF 에 매우 잘 들어 맞는 것을 볼 수 있고, 이를 통해 스퍼터로 증착된 ZTO TFT 에서의 NBIS instability 또한 charge trapping 으로부터 기인되는 현상으로 이해할 수 있다. Figure 4.3.3 (b)는 추출된 파라미터 값을 정리한 것으로 τ_{TR} 값을 보면 예상과 같이 V_{th} shift 가 가장 적게 발생한 (2)번 시료에서 제일 큰 값을, shift 가 가장 큰 (1)번 시료에서 제일 낮은 값을 가졌다. τ_{TR} 수치가 크다는 것은 slow charge trapping 을 의미하며, 밀도가 높은 박막에서 trapping 이 더디게 발생한다는 것을 알 수 있다. Figure 4.3.4 는 a-Si:H TFT 에서 charge trapping 을 설명한 내용으로 (a)는 trapping 만 존재하는 경우를 나타내며 (b)는 defect creation 이 함께 존재하는 경우에 대한 그래프이다.⁶³ 앞서 기술한 내용과 같이 본 실험의 결과는 (a) 형태와 잘 들어 맞는다.

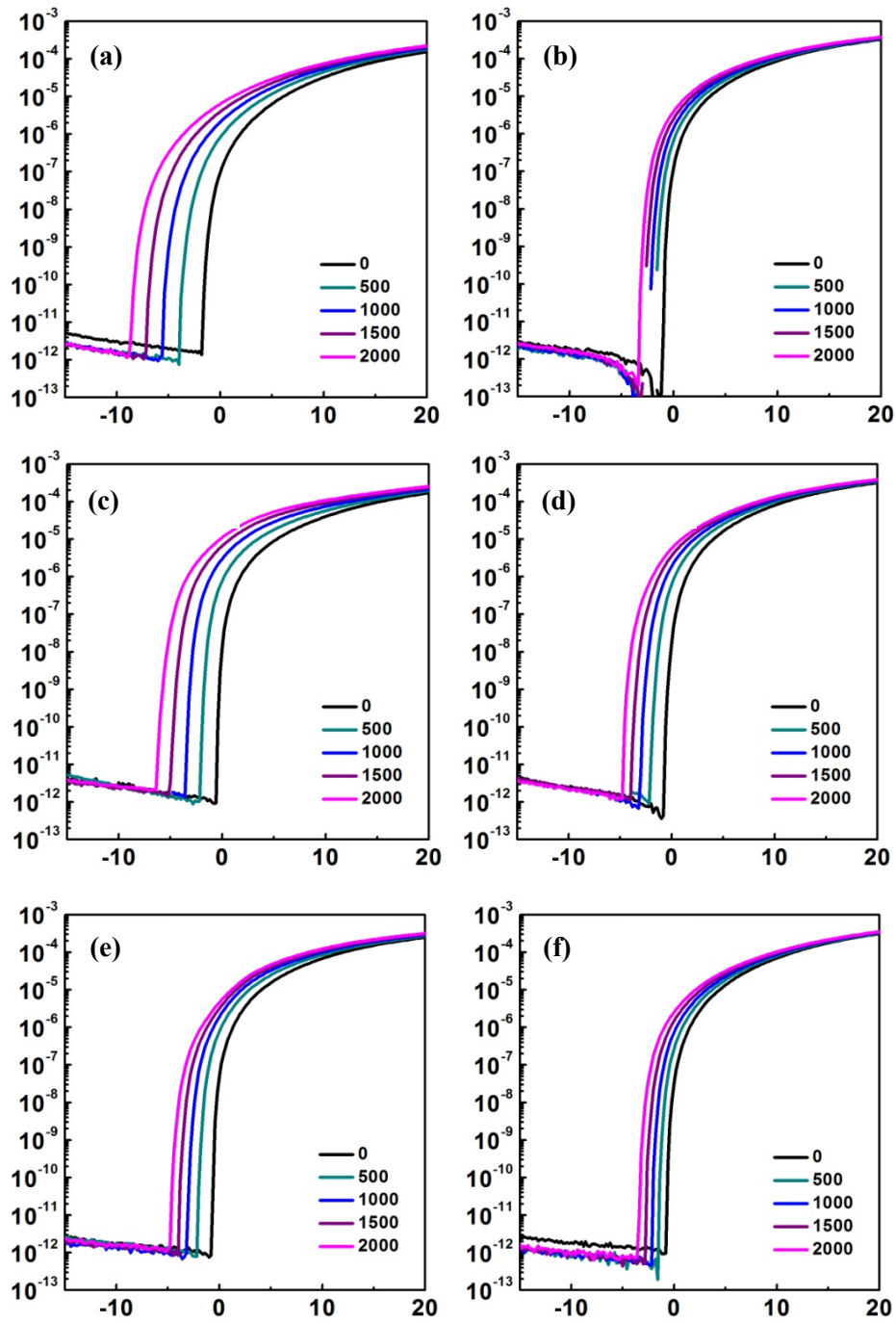
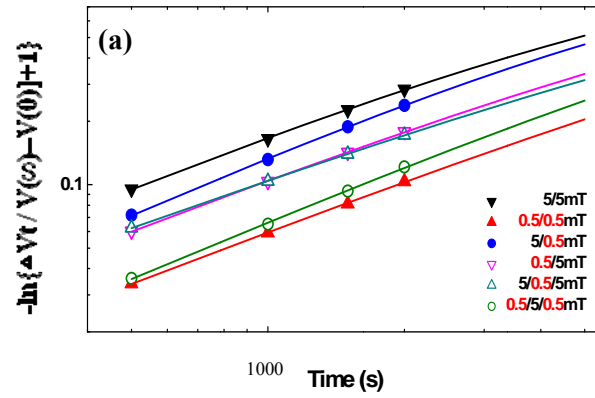


Figure 4.3.2 각 조건에서 제작된 TFT 시료의 NBIS V_{th} shift 경향.
 ((a)~(f)까지 각각 Figure 4.3.1의 (1)~(6)까지 시료의 결과를 나타냄)



(b)

| Condition | β_{NBIS} | τ_{TR} |
|-------------|-----------------------|--------------------|
| 5-5mT | 0.900 | 1.36E+4 |
| 0.5-0.5mT | 0.841 | 6.20E+4 |
| 5-0.5mT | 0.968 | 1.48E+4 |
| 0.5-5mT | 0.851 | 2.92E+4 |
| 5-0.5-5mT | 0.796 | 3.68E+4 |
| 0.5-5-0.5mT | 0.925 | 3.78E+4 |

Figure 4.3.3 NBIS 특성의 시간 의존성 : (a) Stretched-exponential 함수,
(b) SEF 의 파라미터 (* β_{NBIS} : exponent / energy barrier term, τ_{TR} :
trapping time term)

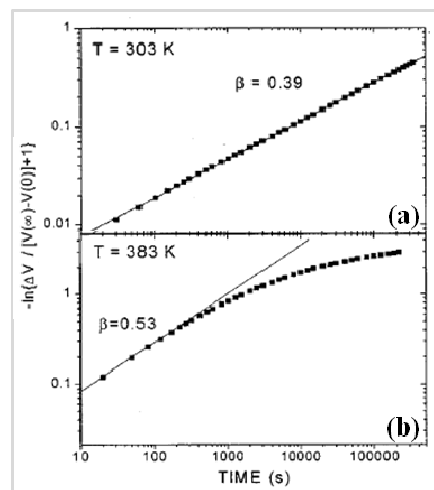


Figure 4.3.4 charge trapping 모델 : (a) only charge trap, (b) charge trap &
defect creation.⁶³

상기의 첫번째 적층 구조 TFT 평가 결과를 Figure 4.3.5 와 Table 4.3.1 에 요약하였다. 전계 효과 이동도는 계면에 증착된 반도체 박막의 특성에 의해 좌우되었고 NBIS instability 는 계면 뿐만 아니라 bulk 전체에 의한 영향이 크게 나타났다. Surface 효과를 확인하기 위하여 모두 Passivation layer 를 형성하지 않았는데 밀도 차이가 surface effect 측면에서는 유의차를 주지 않는 것으로 확인되었다.

측정된 밀도 값을 보면 두 가지 종류로 적층된 반도체 박막의 경우 밀도가 낮은 박막과 높은 박막의 평균 수준이었고, 서로 다른 밀도를 가지는 박막의 적층으로 인한 추가적인 계면의 형성은 없는 것으로 판단된다. 그리고, 앞서도 언급된 바 있듯이 공정 조건 변경에 따른 조성 차이는 미미한 수준으로 다시 한번 확인되었다.

이상에서 확인된 실험 결과는 다음과 같이 해석된다. 먼저 계면 특성에 의해 좌우되는 전계 효과 이동도의 경우에는 ($V_g > 0$) 영역에서 결정이 되기 때문에 에너지 밴드의 bending 및 전하 분포는 Figure. 4.3.7 (a)의 PBIS 조건과 유사할 것이다.⁶⁴ 이 경우에는 MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) 구조가 단순한 capacitor 가 되고 계면에 축전된 전자가 전기장을 screening 하게 된다. 때문에, 계면 근처의 채널 막이 특성을 결정되게 된다. NBIS 조건에서는 (b)와 같은 밴드 bending 및 전하 분포가 발생하고 전기장이 bulk 영역 전체에 걸쳐 인가된다. 음의 전압에 의해 계면으로 모집되는 양의 전하는 소수여서 screening 효과가 적기 때문이며, 그래서 bulk 전체에 걸쳐 영향을 받게 되는 것이다.

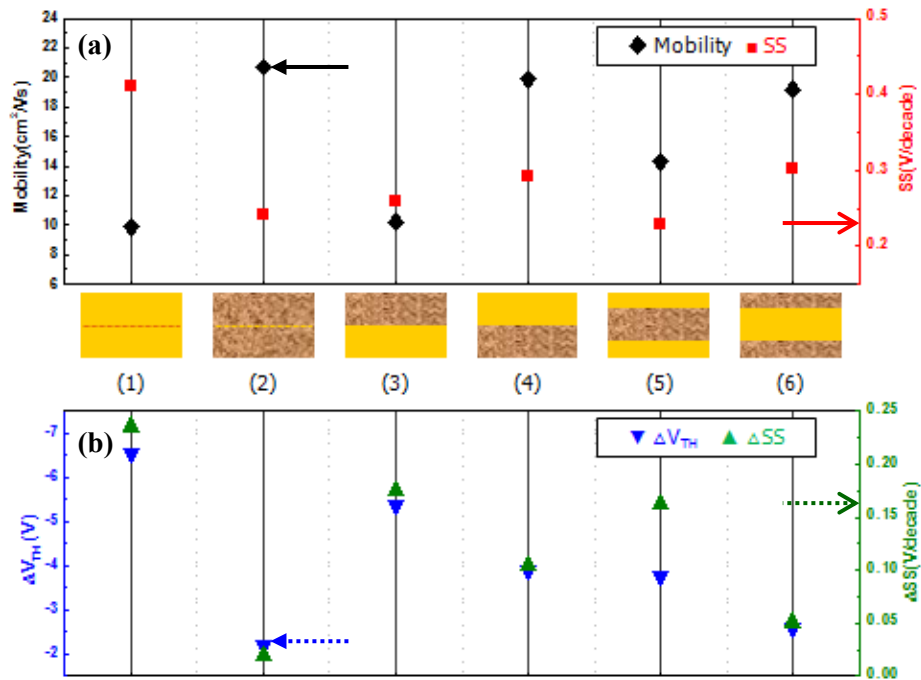


Figure 4.3.5 다중 박막 TFT의 전기적 특성 및 NBIS 신뢰성 요약 :
 (a) 초기 전기적 특성 (전계 효과 이동도 및 SS), (b) NBIS instability
 평가 결과 (V_{th} shift 및 SS degradation).

Table 4.3.1 다중 박막 TFT의 평가 결과 요약. ($SS = \frac{qk_B T(N_{ss}t_{ch} + D_{it})}{C_i \log(e)}$)

| 시 료 | 조건 | 물리 특성 | | 초기 전기적 특성 | | | | NBIS | 원자비율 | |
|--------|-----------|-------|---------|-----------|---------------------|---------------------|------------------|------------------|------|------|
| | 공정압력 | 두께 | 밀도 | SS | N _{ss_max} | D _{it_max} | μ _{sat} | ΔV _{th} | Zn | Sn |
| | (mTorr) | (nm) | (g/cm³) | (/dec.) | (/cm³) | (/cm²) | (cm²/Vs) | (V) | (%) | |
| 1 | 5-5 | 32.1 | 4.69 | 0.411 | 4.4E+17 | 1.4E+12 | 9.9 | -6.56 | 51.3 | 48.7 |
| 2 | 0.5-0.5 | 29.7 | 5.50 | 0.242 | 2.8E+17 | 8.4E+11 | 20.7 | -2.19 | 50.5 | 49.5 |
| 3 | 5-0.5 | 27.5 | 5.15 | 0.258 | 3.3E+17 | 9.0E+11 | 10.2 | -5.39 | 49.4 | 50.6 |
| 4 | 0.5-5 | 28.8 | 5.03 | 0.291 | 3.5E+17 | 1.0E+12 | 19.9 | -3.91 | 49.9 | 50.1 |
| 5 | 5-0.5-5 | 27.8 | 5.07 | 0.228 | 2.8E+17 | 7.9E+11 | 14.3 | -3.76 | 50.7 | 49.3 |
| 6 | 0.5-5-0.5 | 28.7 | 5.00 | 0.303 | 3.7E+17 | 1.1E+12 | 19.2 | -2.58 | 49.1 | 50.9 |

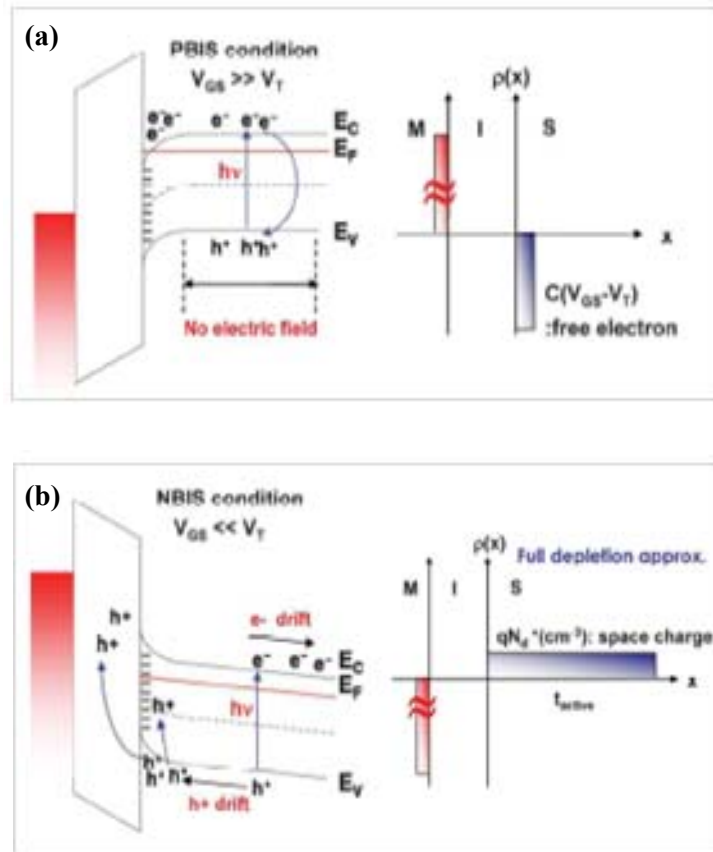


Figure 4.3.6 Bias 조건에 따른 Energy band-bending 및 전하 분포 : (a) PBIS 조건, (b) NBIS 조건.⁶⁴

두번째 다중 박막 실험으로 앞선 실험에서 서로 다른 밀도의 박막 두께를 1:1 비율로 적용한데 반해, 밀도가 주는 효과를 좀더 확실히 확인하기 위해 이번에는 두께 비율을 3:1 로 변경하고 위치도 split 하였다. 총 막 두께는 첫번째 실험과 동일하게 30 nm target (thin : 7.5 nm, thick : 22.5 nm) 으로 진행하였다. 이번 실험을 통해서 크게 세 가지의 내용을 검증하고자 하였는데 첫째는 계면에 형성되는 높은 밀도 박막의 두께가 이동도에 영향을 주는지, 둘째는 박막의 두께가 NBIS 신뢰성에 영향을 주는지이고, 마지막으로 높은 밀도의 박막이 NBIS 신뢰성 개선에 있어 charge 의 이동에 barrier 로서 역할을 하는지이다.

(B4~B9) 시료는 모두 계면이 높은 밀도의 박막에 의해서 형성이 되며, 첫 번째 실험 결과와 동일하게 높은 이동도를 보였고, 박막의 두께에는 영향을 받지 않았다. 그리고, SS 값은 계면에 형성되는 박막의 종류 보다는 높은 밀도의 박막이 두껍게 증착된 시료에서 낮게 나타났다.(B6~B10) 즉, 높은 밀도의 박막에서 이동도가 높게 나타난 것은 계면 특성의 개선에서 기인된 결과라기 보다는 전도도가 높은 박막이 채널을 형성하기 때문으로 이해하는 것이 타당하다. 이는 계면 특성에 유리한 SiO_2 를 게이트 절연막으로 사용하여 밀도에 따른 Dit 차이는 미미했기 때문으로 판단된다. NBIS instability 는 SS 경향과 마찬가지로 계면에 적층되는 박막의 종류 보다는 bulk 전체에 걸쳐 높은 밀도의 박막이 차지하는 비율이 높을수록 양호한 결과를 보였다. 또한, (B2,B3)과 (B7,B8)의 결과를 비교를 통해서 surface 는 밀도 차이에 의한 영향성이 미미함을 다시 한번 확인할 수 있었다. 그리고, 높은 밀도의 박막이 charge trapping 시 barrier 로서의 역할을 하지는 못하며 trapped 되는 양이 상대적으로 적어 NBIS 개선 효과를 보인 것으로 판단된다.

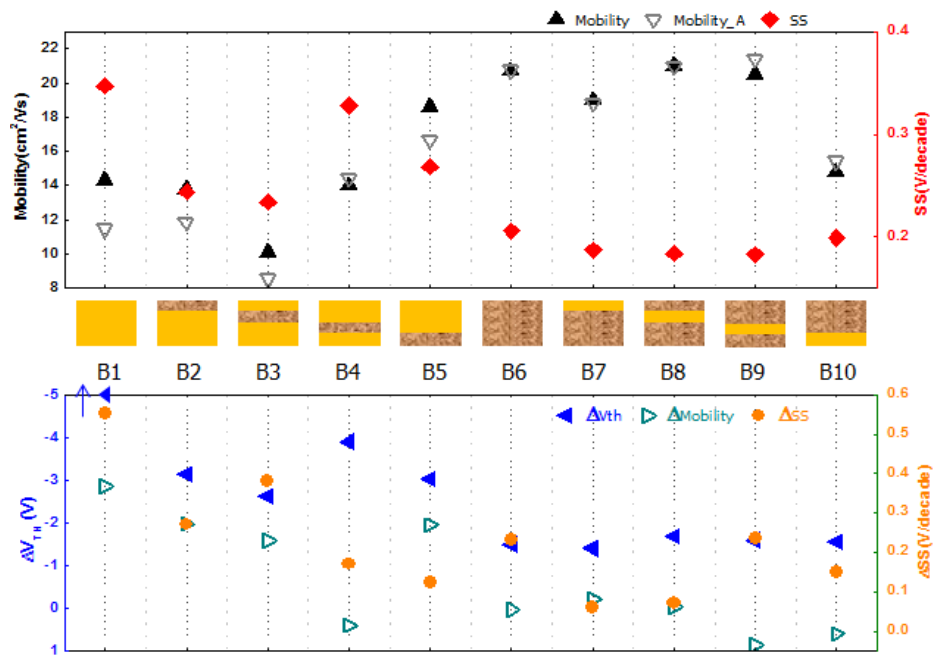


Figure 4.3.7 두께 비율이 다른 다중 박막 TFT 의 전기적 특성 및 NBIS 신뢰성 요약 : (a) 초기 전기적 특성 (전계 효과 이동도 및 SS), (b) NBIS Instability 평가 결과 (V_{th} shift 및 SS degradation).

이상의 2 가지 적층 구조 평가 결과를 통해 TFT 의 이동도는 높은 밀도의 박막이 가지는 높은 전기 전도도로 인해서 개선된 것으로 확인되었고, NBIS 신뢰성 특성은 charge trap 이 주 원인이며 Bulk 전체에 걸친 높은 밀도 박막의 막질 특성의 영향에 의해 개선 효과가 나타난다는 것을 알 수 있었다. 또한, NBIS 특성의 개선은 높은 밀도의 채널이 trap 되는 charge 의 migration barrier 역할을 하는 것이 아니고 illumination 에 의해 여기되는 positive charge 의 농도가 적기 때문임을 알 수 있었다. 그리고, 선행 평가에서는 Hall 측정을 통해 낮은 밀도의 박막이 캐리어 농도는 유사함에도 Hall 이동도가 떨어진다는 것을, XPS 결과를 통해서도 낮은 밀도의 박막에서 산소 공공의 농도가 오히려 높다는 것을 확인하였다.

상기 결과들을 종합해 보면, 높은 밀도의 채널로 형성된 TFT 에서 나타나는 이동도 증가는 캐리어 농도의 증가나 Dit 의 감소에서 기인된 것이라기 보다는 캐리어 이동간 mean free path 의 증가로 인해 저항이 낮아져 전기 전도도가 높아졌기 때문으로 이해할 수 있다. ZTO 산화물의 NBIS 특성 또한 산소 공공에 의해 좌우되는 것으로 보이며, illumination 조건에서 중성 상태의 산소 공공이 양 전하의 Vo^{++} 로 전이되고 음의 게이트 전압에 의해 계면에 쌓이면서 V_{th} shift 를 유발시키는 것으로 판단된다.^{33,37} NBIS 조건에서 V_{th} shift 를 일으키는 양의 전하가 Vo^{++} 임을 확인하였으므로 migration barrier 로서의 차이가 없다는 것은 밀도에 따라 산소와 금속 이온간의 결합 에너지가 큰 차이를 보이지는 않는 것으로 해석할 수 있고, 결과적으로 높은 밀도의 박막이 안정적인 신뢰성 특성을 나타낸 것은 빛에 의해 여기 되는 Vo^{++} 농도가 더 낮기 때문이라 판단할 수 있다.

4.3.2 Pore 의 존재에 대한 고찰

박막의 밀도는 완벽한 packing 상태를 기준으로 pore 나 vacancy 등의 defect 에 의해 감소하게 된다. 또한, 비정질 산화물 반도체의 경우 disordering 에 의한 밀도 감소 효과도 존재한다. 앞서 기술한 바와 같이 packing 원자들의 수는 유지되면서 ordering 만 변경되는 경우에는 비정질 구조로 인한 밀도 감소가 5 % 수준으로 미미하다. 그러나, 이는 이론적인 계산값이고 실제 비정질 산화물을 형성하는 공정 조건에서는 피할 수 없는 결함들이 존재한다. 본 논문에서 기술한 ZTO 박막의 밀도 측정 결과를 보면 $4.5\sim 5.5 \text{ g/cm}^3$ 정도로 이론상의 비정질 ZTO 밀도($\sim 6.4 \text{ g/cm}^3$) 대비 70~85 % 수준이다. XPS 분석 결과에서와 같이 산소 공공이 $\sim 20\%$ 수준이라고 본다면, 산소 공공이 차지하는 질량 감소분은 max 5% 미만이다. 이와 같은 항목들을 고려하더라도 발생하는 밀도 차이를 설명하기 위해서는 박막 내 pore 의 존재 가능성에 대한 고려가 필요하다.

RF magnetron 스퍼터링을 이용하여 oblique angle 과 공정 압력 변경에 따라 solar-cell 전극용으로 사용되는 mesoporus 한 TiO_2 박막의 porosity 변화에 대한 실험 결과를 보면 angle 이 커질수록, 그리고 공정 압력이 높아질수록 porosity 가 증가하는 경향을 보였다.⁶⁵ 반도체용으로 제작되는 산화물의 경우 porous 한 구조를 형성하는 것은 아니지만, 상기 실험 결과를 통해 공정 조건에 따라 박막 내부의 pore 정도가 달라질 수 있다는 것을 염두할 수 있다.

Figure 4.3.8 과 Figure 4.3.9 는 pore 의 존재 가능성을 시사하는 결과들로 볼 수 있다. Figure 4.3.8 은 서로 다른 밀도의 ZTO 박막을 대기 중에 자연 방치하여 밀도가 변화되는 정도를 확인한 결과이며 Figure 4.3.9 는 밀도 변화가 큰 박막(15 mTorr)을 채널로 형성한 TFT 의 방치에 따른 transfer curve shift 경향이다.

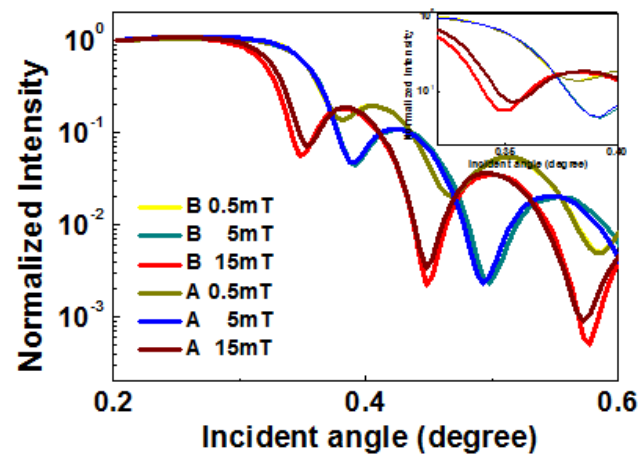


Figure 4.3.8 밀도가 다른 박막을 자연 방치 (7 日) 한 후 밀도 변화.
(0.5 mTorr : 5.42→5.44; 5 mT : 5.30→5.32; 15 mT : 4.74→4.94)

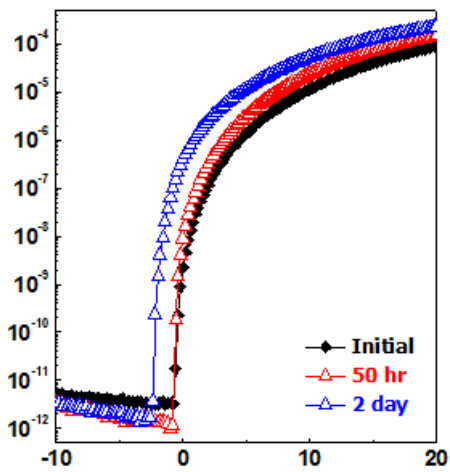


Figure 4.3.9 15 mT 에서 제작된 밀도가 낮은 박막 TFT 의 방치에
따른 transfer curve shift 경향 (10 日 자연 방치 후 측정)

초기에 5.3, 5.42 g/cm³의 높은 밀도를 가지는 박막에서는 변화가 없었으나, 4.74 g/cm³의 낮은 밀도를 가지는 박막에서는 4% 수준의 밀도 증가가 확인되었다. 상온 상태에서 이와 같은 밀도의 변화는 열에너지 등에 의한 원자들의 이동에서 온 결과로 볼 수 없으며, XRR spectra 상 밀도 증가를 나타내는 θ_c 의 shift 외 다른 변화가 없는 것으로 미루어 표면 오염 등으로 인한 영향 또한 배제할 수 있다. 즉, 대기중의 원자나 분자들의 흡착에 의해서 기인된 것으로 해석하는 것이 타당해 보인다. 단순히 확산에 의해 surface로 흡착된 결과라면 밀도가 낮은 박막의 morphology가 더 rough하여 specific area가 크기 때문이라 볼 수도 있겠으나 Rrms 수치 자체가 작은 값이었기 때문에 밀도에 의해 이 정도의 유의차를 보이기는 어려울 것으로 판단된다. 그러나, 박막 내 pore의 존재를 고려한다면 설명이 가능하다. 밀도가 낮은 박막의 경우에는 Figure 4.3.10와 같이 open pore가 존재하여 박막 내부로의 대기 분자 이동이 원활하게 일어나고 밀도가 높은 박막의 경우에는 pore의 size가 감소되어 isolated pore 형태로 존재하면서 유입이 감소하게 된다. 그리고, 이와 같은 밀도 변화를 보인 박막과 동일 조건에서 제작된 TFT에 대하여 마찬가지로 방치에 따른 특성 변화 경향을 확인한 결과 시간의 경과에 따라 좌측으로 크게 shift되는 현상이 나타났는데 이는 carrier 농도가 증가했을 경우에 발생하는 shift 현상과 유사하므로 pore로 유입되어 흡착된 대기 분자들이 전자를 제공하여 유발된 현상으로 해석할 수 있다.

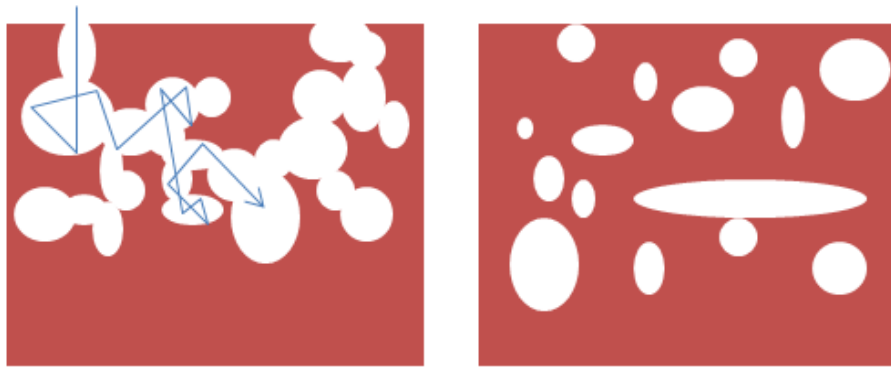


Figure 4.3.10 ZTO 박막 내 존재하는 것으로 추정되는 pore 모식도 :
 (a) open pore, (b) isolated pore.

박막의 packing density 는 optical dispersion 특성 중 하나인 refractive index 를 가지고 구할 수 있는데 pore 가 전형 없는 구조에서의 굴절율과 구하고자 하는 시편의 굴절율 비를 통해 Bruggemann effective medium approximation 을 이용하여 아래와 같이 산출할 수 있다.⁶⁶

$$f_1 [(n_1 - n_e)/(n_1 + 2n_e)] + f_2 [(n_2 - n_e)/(n_2 + 2n_e)] = 0$$

(※ 부피 분율 f_i 과 굴절율 n_i 를 가지는 두개의 비 흡수 성분에서)

본 실험 결과에 대해 위 식을 이용하여 각기 다른 공정 압력 조건에서 증착된 박막의 밀도와 porosity 관계를 산출하였다. 굴절율은 Figure 4.3.11 의 spectroellipsometry(SE) data 에서 red 광의 파장대인 630 nm 에 해당하는 값을 이용하였다. 기본적으로 밀도가 높은 박막에서 굴절율 또한 높게 측정되었고 이를 통해 산출한 porosity 값은 낮게 나타났다.(Table 4.3.2)

Figure 4.3.9 는 굴절률을 통해 얻은 박막의 porosity 와 XRR data 를 이용하여 얻은 밀도와의 관계를 도식화한 그래프이다. ZTO 물질의 이론상의 굴절률은 1.9 인데 밀도가 높아질수록 굴절률이 높아지며 이를 통해 Porosity 를 가늠할 수 있었고, 결과적으로 밀도가 낮은 박막의 경우 더 porous 하다는 해석을 내릴 수 있었다. 박막의 특성이 밀도와 연관된 것은 표면 거칠기에 의한 Dit 나 산소 공공 등의 defect 감소 효과 뿐만 아니라, 기본적으로 내부에 존재하는 pore 에 의해 영향을 받기 때문으로 보이며, pore 주변에는 불안정한 결합들이 존재하기 때문에 산소 공공의 농도 또한 pore 농도에 의해 영향을 받는다고 생각할 수 있다.

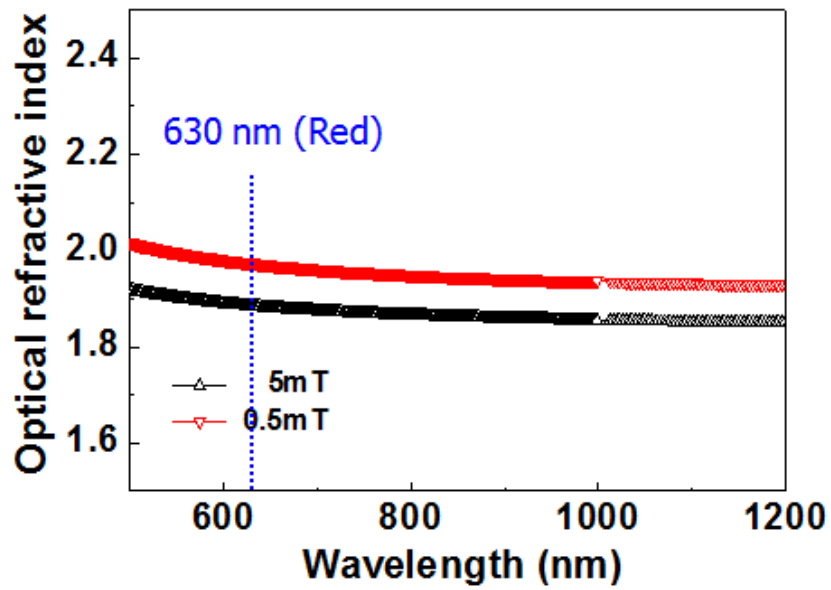


Figure 4.3.11 공정 압력 5 & 0.5 mTorr 에서 증착된 박막의 SE data.

Table 4.3.2 공정 압력 조건에 따른 굴절율, Porosity, 밀도 data.

| 시료 | 공정 압력 조건 | 굴절율 | porosity | 밀도 |
|----|----------|-----------------|----------|----------------------|
| | (mTorr) | ($n_2=2.1$ 가정) | (%) | (g/cm ³) |
| 1 | 5-5 | 1.8823 | 19.3 | 4.69 |
| 2 | 0.5-0.5 | 1.9746 | 11.3 | 5.50 |

4.3.3 공정 후 열처리 온도 평가

산화물 반도체의 다양한 분야로의 적용을 위해서는 낮은 공정 온도가 요구된다. 그러나, 낮은 공정 온도는 산소 공공이나 침입형 금속 양이온 등의 point defect에서 기인한 원치 않는 energy state의 형성을 초래하고, pore 생성 또는 원자들의 불안정한 packing 상태로 인해 박막 특성의 열화를 가져온다. 공정간 발생하는 이러한 side effect를 개선하기 위해 공정이 완료된 후에 thermal annealing을 진행한다. ZTO TFT의 경우에도 as-dep. 상태에서는 정상적인 turn-on 특성을 보이지 못하고 열처리 후에 비로소 정상적인 소자 특성을 나타내는데 이와 같은 현상은 열처리를 통해 산화물 내 defect이 감소되는 결과로 이해되어 왔다.^{67,68}

열처리 온도와 박막의 특성 변화를 확인하기 위해 두 가지 공정 압력 조건에서 증착된 박막을 이용한 TFT 시료에 대해 열처리 온도를 변화시키면서 물리적, 전기적 특성을 분석하였다. Figure 4.3.12는 열처리 온도에 따른 박막의 밀도 변화 결과이다. 온도가 높아질수록 박막의 밀도가 증가하였고, 그로 인해 전기적 특성 및 신뢰성 모두 개선됨을 확인할 수 있었다.(Figure 4.3.13) ZTO 박막의 또 다른 증착 방법 중 하나인 Solution process를 통해 제작된 TFT 소자에서도 열처리 온도에 따라 산소 공공의 농도가 감소하면서 특성은 개선된 결과가 보고된 바 있다.⁶⁹ 또한, 온도가 높을수록 밀도가 상승되는 동일한 경향을 보였는데 공정 방법이 다르더라도 밀도가 높은 박막일수록 양호한 특성을 내는 것은 공통적인 현상으로 이해된다. Figure 4.3.14는 온도 증가에 따른 결정성 확인 결과이다. 550 °C까지는 결정성 peak가 확인되지 않았으나 650 °C에서는 박막의 밀도와 무관하게 결정 peak가 나타났다.

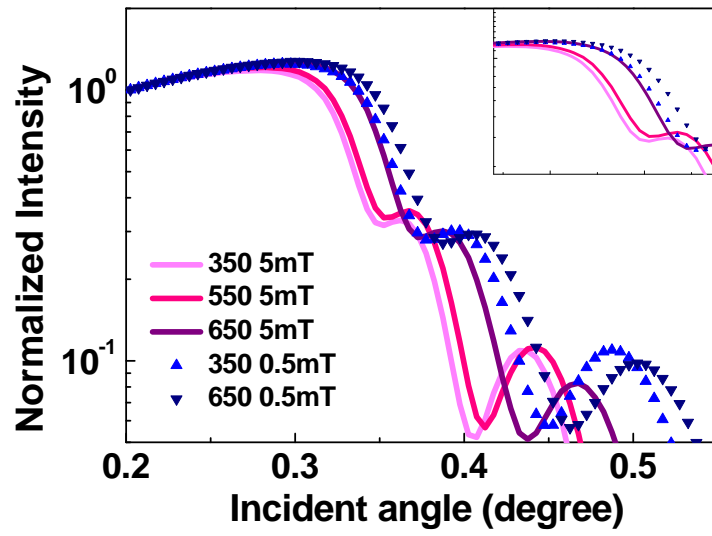


Figure 4.3.12 열처리 온도 증가에 따른 박막의 밀도 변화. (XRR)

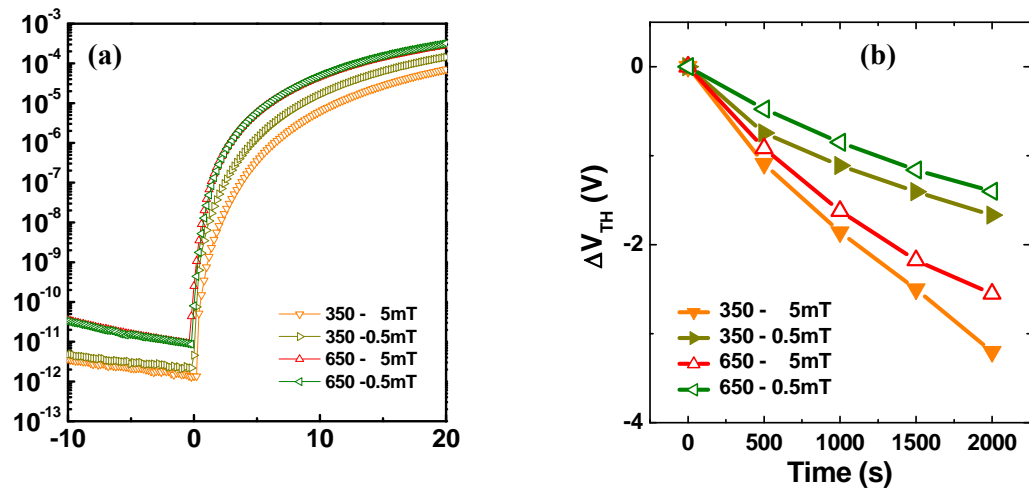


Figure 4.3.13 열처리 온도에 따른 TFT 특성 확인 결과 : (a) transfer curve, (b) NBIS Vth shift 경향.

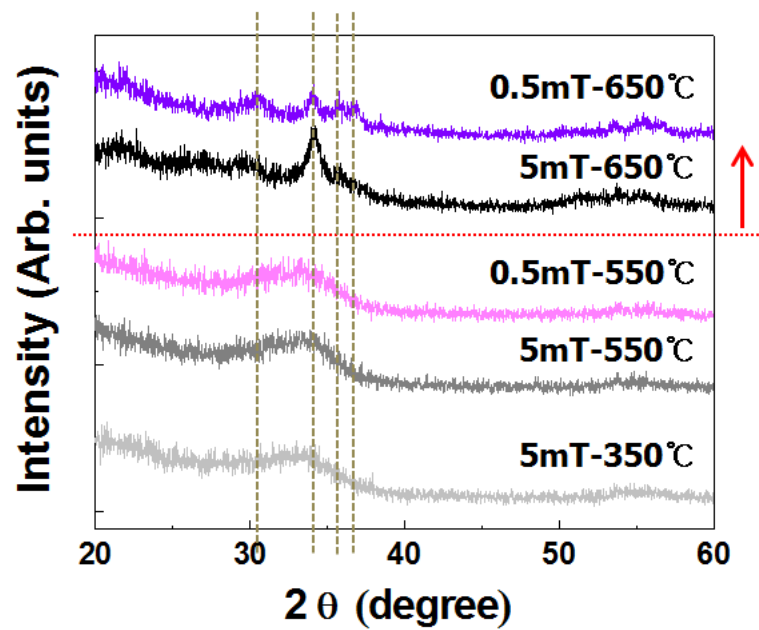


Figure 4.3.14 열처리 온도 증가에 따른 박막의 결정성 변화. (XRD)

Table 4.3.3 서로 다른 밀도의 박막에 대한 열처리 온도에 따른 물리적, 전기적 특성 확인 결과.

| 시 료 | 온도 (°C) | 압력 (mT) | 이동도 (cm ² /Vs) | NBIS (V) | 밀도 (g/cm ³) | 굴절율 n | Porosity (%) | E _{GAP} (eV) | Atomic % | |
|--------|------------|------------|------------------------------|-------------|----------------------------|----------|-----------------|--------------------------|----------|------|
| | | | | | | | | | Zn | Sn |
| 1 | 350 | 5 | 7.2 | -3.20 | 4.61 | 1.908 | 17.1 | 3.09 | 53.4 | 46.6 |
| 2 | 550 | | --- | --- | 4.73 | 1.919 | 16.1 | 3.09 | 51.8 | 48.2 |
| 3 | 650 | | 18.7 | -2.55 | 5.11 | 1.961 | 12.5 | 3.18 | 52.9 | 47.1 |
| 4 | 350 | 0.5 | 13.1 | -1.79 | 5.19 | 1.992 | 9.7 | 3.05 | 48.8 | 51.2 |
| 5 | 650 | | 22.5 | -1.35 | 5.46 | 2.002 | 9.0 | 3.22 | 49.0 | 51.0 |

특이한 점은 0.5 mT 의 350 °C 조건 박막(시료 4.)과 5 mT 의 650 °C 조건 박막(시료 3.)이 유사한 밀도를 가짐에도 결정성이 다르다는 것이다. 이는 높은 밀도를 가진다는 것이 결정 구조에 가까운 원자 배치를 가진다는 것을 의미하지 않는다는 것이다. TFT 의 이동도는 시료 4.가 높고 NBIS 신뢰성 측면에서는 시료 3.이 양호한 결과가 나타났는데 이는 이동도는 주로 비정질 구조의 disorder 에 의해 영향을 받고, 신뢰성은 porosity 에 의한 영향을 많이 받기 때문으로 해석할 수 있다. 시료 3.의 경우 열처리 온도 상승에 의해 밀도와 원자들의 ordering 이 높아지면서 이동도가 증가했으나 굴절율은 여전히 시료 4.보다 낮아서 porosity 가 높게 나타났고 NBIS 특성이 여전히 시료 3. 대비 떨어지기 때문이다. (Table 4.3.3)

4.3.4 비정질 산화물의 구조적인 disorder

비정질 산화물 반도체(AOS)를 연구하면서 기본적으로 염두에야 할 부분이 구조적인 disorder 이다. 비정질 구조는 결정상과 같이 configurational ground state 가 명확하게 구분되는 total potential 에너지의 최소값에서 결정되지 않는다. 원자들의 유연한 배치에 의해 configuration 이 주어지고 potential 장벽이 거의 연속적인 분포를 가지면서 potential 에너지의 minima 를 국부적으로 갖는다. 다시 말해서, 결정 구조와 같이 특정 configuration 에서 potential minima 를 가지며 인접 minima 간에 특정값의 에너지 barrier 를 가지는 것이 아니고 이 모든 값들을 연속적인 임의의 값으로 가질 수 있다.⁷⁰ 비정질 재료는 정의 자체에서 이와 같은 구조적인 disorder 를 내포하고 있고 그로 인한 tail state 를 가진다. 다만, AOS 의 경우에는 공유 결합을 하는 a-Si:H 와 같은 반도체 물질 보다 disorder 의 영향을 작게 받을 뿐이다. 보통 tail state 의 존재를 확인하는 방법으로 optical absorption 을 이용하는데 Urbach 영역의 흡수 계수를 비교함으로써 tail state 의 양을 예측할 수 있다. 비정질 IGZO 에 대해 laser 열처리 조건에 따른 absorption tail 을 측정한 실험 결과를 보면, 열처리 에너지가 상승함에 따라 tail state 가 감소하면서 전도도가 증가되었다.⁷¹ Table 4.3.3 의 결과를 보면 SE 분석을 통해 측정한 각 시료의 밴드갭 에너지(E_{GAP})가 마찬가지로 온도가 높아짐에 따라서 증가하였다. 그리고, ZTO(Zn_2SnO_4) 물질에 대한 결정상과 비정질의 structural disorder 시뮬레이션 결과에서는 비정질 구조가 결정 구조 대비 CBM 근처에서의 Sn 5s 오비탈의 localization 이 크고 이로 인해서 전도 특성이 떨어진다고 기술하고 있다. 더불어, as-deposition 상태의 박막이 정상적인 전도 특성을

보이지 못하다가 열처리 후에 제대로 된 특성을 가지게 되는 것도 configuration coordinate 의 변화로부터 기인된 결과라고 해석하였다.⁶⁷

앞선 열처리 온도 평가에서 ZTO 박막이 일정 온도 이하에서는 계속 비정질 상으로 존재하다가 특정 온도 이상으로 올라가면서 nano-crystallization 되는 것이 확인되었는데, 이와 같은 nano 결정이 생기기 전까지는 비록 비정질 구조라고 하더라도 점점 규칙성을 높여 가는 과정이었다고 이해할 수 있을 것이다. 즉, 높은 밀도의 박막은 상대적으로 disorder 수준도 낮을 뿐만 아니라 pore 의 수도 적기 때문에 전기적인 특성 및 신뢰성 측면에서 유리한 양상을 나타내는 것으로 사료된다. 특히, pore 의 수는 열처리에 의한 개선 보다 초기 deposition 상태에서 결정되므로 as-dep. 밀도가 매우 중요하다고 판단된다.

제 5 장. 결론

본 실험에서는 스퍼터 공정으로 증착된 비정질 산화물 ZTO TFT 소자에 대해서 공정 조건 변경 평가를 통해 전기적, 신뢰성 특성에 가장 주요한 인자가 박막의 밀도임을 확인하였다.

박막의 밀도가 높아지면 표면 거칠기 개선 등의 물리적인 특성 개선 뿐만 아니라, 산소 공공의 감소, 비정질 구조로부터 비롯되는 disordering 및 defect 이 감소되어 전기적인 특성이 개선된다는 것을 알았고, 이론 수치 대비 낮은 밀도 값을 갖는 것은 공정 진행 간 반도체 물질 내부에 형성된 pore 때문인 것으로 이해할 수 있었다. Pore 의 size 가 작기 때문에 직접으로 존재를 확인할 수는 없었지만, 굴절율을 이용한 간접적인 방법을 통해 존재 가능성을 제시하였다.

AOS 의 전도 특성 및 신뢰성은 산소 공공에 의해 좌우되는 부분이 많기 때문에 산소 공공에 대한 연구들이 지금도 많이 이루어지고 있다. 그러나, 공정 기법 또는 공정 조건, 열처리 방법, 그 외 여러 가지 수단을 통해 AOS 박막의 초기 밀도를 높이는 것이 TFT 의 특성을 향상시키기 위해 가장 기본적으로 해결되어야 할 부분이라 사료된다. 특히, 근래에는 공정 비용을 감소시키기 위해 여러 가지 공정 기법들이 연구되고 있는데 이와 같이 다양한 공정 방법을 통해 제작된 TFT 에서 기존의 스퍼터나 CVD 에서와 같은 특성을 확보하기 위해서는 박막의 밀도를 유사한 수준까지 확보하는 것이 필요할 것이라 생각된다.

References

- 1 K. Yoneda, R. Yokoyama, and T. Yamada, in *Development trends of LTPS TFT LCDs for mobile applications*, 2001 (IEEE), p. 85.
- 2 Y. He, R. Hattori, and J. Kanicki, *Electron Device Letters*, IEEE **21**, 590 (2000).
- 3 N. K. Song, M. S. Kim, S. H. Han, Y. S. Kim, and S. K. Joo, *Electron Devices*, IEEE Transactions on **54**, 1420 (2007).
- 4 A. Choi, T. Ghong, Y. Kim, J. Oh, and J. Jang, *Journal of Applied Physics* **100**, 113529 (2006).
- 5 J. H. Oh, E. H. Kim, S. K. Kim, J. H. Cheon, Y. D. Son, and J. Jang, *Applied Physics Letters* **87**, 231120 (2005).
- 6 B. S. Yang, S. Park, S. Oh, Y. J. Kim, J. K. Jeong, C. S. Hwang, and H. J. Kim, *J. Mater. Chem.* **22**, 10994 (2012).
- 7 H. Uchida, K. Takechi, S. Nishida, and S. Kaneko, *Japanese Journal of Applied Physics* **30**, 3691 (1991).
- 8 T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, *Science and Technology of Advanced Materials* **11**, 044305 (2010).
- 9 D. Hong and J. F. Wager, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **23**, L25 (2005).
- 10 H. Q. Chiang, PhD thesis, Oregon State University (2007).
- 11 K. Chopra, S. Major, and D. Pandya, *Thin Solid Films* **102**, 1 (1983).

- 12 K. Narayanan, R. Rajaraman, M. Valsakumar, K. Nair, and K. Vijayakumar, *Materials research bulletin* **34**, 1729 (1999).
- 13 Ç. Kılıç and A. Zunger, *Physical Review Letters* **88**, 95501 (2002).
- 14 E. Fortunato, P. Barquinha, and R. Martins, *Advanced Materials* (2012).
- 15 D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization* (Wiley-IEEE press, 2006).
- 16 H. Hosono, *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 851 (2006).
- 17 J. Robertson, K. Xiong, and S. Clark, *physica status solidi (b)* **243**, 2054 (2006).
- 18 J. Robertson, *physica status solidi (b)* **245**, 1026 (2008).
- 19 P. Erhart, A. Klein, R. G. Egdell, and K. Albe, *Physical Review B* **75**, 153205 (2007).
- 20 M. Kastner, D. Adler, and H. Fritzsche, *Physical Review Letters* **37**, 1504 (1976).
- 21 K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature* **432**, 488 (2004).
- 22 M. R. Graham, C. Adkins, H. Behar, and R. Rosenbaum, *Journal of Physics: Condensed Matter* **10**, 809 (1998).
- 23 K. S. Son, H. S. Kim, W. J. Maeng, J. S. Jung, K. H. Lee, T. S. Kim, J. S. Park, J. Y. Kwon, B. Koo, and S. Y. Lee, *Electron Device Letters, IEEE* **32**, 164 (2011).

- 24 J.-M. Lee, I.-T. Cho, J.-H. Lee, and H.-I. Kwon, *Applied Physics Letters* **93**, 093504 (2008).
- 25 E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel, A. M. F. Gonçalves, A. J. S. Marques, L. Pereira, and R. F. P. Martins, *Advanced Materials* **17**, 590 (2005).
- 26 A. Suresh and J. Muth, *Applied Physics Letters* **92**, 033502 (2008).
- 27 K. Nomura, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Applied Physics Letters* **95**, 013502 (2009).
- 28 J. K. Jeong, H. W. Yang, J. H. Jeong, Y. G. Mo, and H. D. Kim, *Applied Physics Letters* **93**, 123508 (2008).
- 29 S. Yang, D. H. Cho, M. K. Ryu, S. H. K. Park, C. S. Hwang, J. Jang, and J. K. Jeong, *Electron Device Letters, IEEE* **31**, 144 (2010).
- 30 J. K. Jeong, J. H. Jeong, H. W. Yang, T. K. Ahn, M. Kim, K. S. Kim, B. S. Gu, H.-J. Chung, J.-S. Park, Y.-G. Mo, H. D. Kim, and H. K. Chung, *Journal of the Society for Information Display* **17**, 95 (2009).
- 31 J. Lee, J. S. Park, Y. S. Pyo, D. B. Lee, E. H. Kim, D. Stryakhilev, T. W. Kim, D. U. Jin, and Y. G. Mo, *Applied Physics Letters* **95**, 123502 (2009).
- 32 J. H. Shin, J. S. Lee, C. S. Hwang, S. H. K. Park, W. S. Cheong, M. Ryu, C. W. Byun, J. I. Lee, and H. Y. Chu, *ETRI Journal* **31**, 62 (2009).
- 33 K. H. Ji, J. I. Kim, Y. G. Mo, J. H. Jeong, S. Yang, C. S. Hwang, S. H. K.

- Park, M. K. Ryu, S. Y. Lee, and J. K. Jeong, Electron Device Letters, IEEE **31**, 1404 (2010).
- 34 J. H. Kim, U. K. Kim, Y. J. Chung, and C. S. Hwang, Applied Physics Letters **98**, 232102 (2011).
- 35 J. H. Kim, U. K. Kim, Y. J. Chung, and C. S. Hwang, physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters (2011).
- 36 Y. J. Chung, J. H. Kim, U. K. Kim, S. H. Rha, and C. S. Hwang, Journal of Applied Physics (**accepted**) (2011).
- 37 M. D. H. Chowdhury, P. Migliorato, and J. Jang, Applied Physics Letters **97**, 173506 (2010).
- 38 S. Yang, K. Hwan Ji, U. Ki Kim, C. Seong Hwang, S.-H. Ko Park, C.-S. Hwang, J. Jang, and J. Kyeong Jeong, Applied Physics Letters **99**, 102103 (2011).
- 39 S. Yang, D.-H. Cho, M. K. Ryu, S.-H. K. Park, C.-S. Hwang, J. Jang, and J. K. Jeong, Applied Physics Letters **96**, 213511 (2010).
- 40 S. Lany and A. Zunger, Physical Review B **72**, 035215 (2005).
- 41 A. Janotti and C. G. Van de Walle, Physical Review B **76** (2007).
- 42 A. Janotti and C. G. Van de Walle, Applied Physics Letters **87**, 122102 (2005).
- 43 H. Oh, S.-M. Yoon, M. K. Ryu, C.-S. Hwang, S. Yang, and S.-H. K. Park, Applied Physics Letters **97**, 183502 (2010).

- 44 H. Oh, S.-H. Ko Park, C.-S. Hwang, S. Yang, and M. Ki Ryu, *Applied Physics Letters* **99**, 022105 (2011).
- 45 P. Migliorato, M. Delwar Hossain Chowdhury, J. Gwang Um, M. Seok, and J. Jang, *Applied Physics Letters* **101**, 123502 (2012).
- 46 P.-T. Liu, Y.-T. Chou, and L.-F. Teng, *Applied Physics Letters* **95**, 233504 (2009).
- 47 S. C. Chang, *Journal of Vacuum Science and Technology* **17**, 366 (1980).
- 48 J. F. Conley Jr, *Device and Materials Reliability*, *IEEE Transactions on*, 1 (2010).
- 49 W. Jackson, J. Marshall, and M. Moyer, *Physical Review B* **39**, 1164 (1989).
- 50 M. Debucquoy, S. Verlaak, S. Steudel, K. Myny, J. Genoe, and P. Heremans, *Applied physics letters* **91**, 103508 (2007).
- 51 M. S. Huh, B. S. Yang, J. Song, J. Heo, S. J. Won, J. K. Jeong, C. S. Hwang, and H. J. Kim, *Journal of The Electrochemical Society* **156**, J6 (2009).
- 52 R. Martins, P. Barquinha, I. Ferreira, L. Pereira, G. Goncalves, and E. Fortunato, *Journal of applied physics* **101**, 044505 (2007).
- 53 D.-H. Shin, Y.-H. Kim, J.-W. Han, K.-M. Moon, and R.-I. Murakami, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **19**, 997 (2009).
- 54 K. Meyer, I. K. Schuller, and C. M. Falco, *Journal of Applied Physics*

- 52**, 5803 (1981).
- 55 S. Yasuno, T. Kita, A. Hino, S. Morita, K. Hayashi, and T. Kugimiya, Japanese Journal of Applied Physics **52** (2013).
 - 56 M. S. Huh, B. S. Yang, J. Lee, J. Heo, S. J. Han, K. Yoon, S.-H. Yang, C. S. Hwang, and H. J. Kim, Thin Solid Films **518**, 1170 (2009).
 - 57 D.-K. Kim and H.-B. Kim, Journal of Alloys and Compounds **522**, 69 (2012).
 - 58 H. F. Winters and E. Kay, Journal of Applied Physics **38**, 3928 (1967).
 - 59 R. F. Bunshah, *Deposition technologies for films and coatings: developments and applications* (Noyes publications, 1982).
 - 60 T. K. Joohwi Lee, Seungwu Han, Cheol Seong Hwang, Applied Physics Letters (2013 [submitted]).
 - 61 M. McDowell, R. Sanderson, and I. Hill, Applied Physics Letters **92**, 013502 (2008).
 - 62 F. Libsch and J. Kanicki, Applied Physics Letters **62**, 1286 (1993).
 - 63 S. Deane, R. Wehrspohn, and M. Powell, Physical Review B **58**, 12625 (1998).
 - 64 J. K. Jeong, Journal of Materials Research **28**, 2071 (2013).
 - 65 R. Ding, Z. Yu, Z. Changyong, and H. Ning kang, Journal of Korean Physical Society **58**, 883 (2011).
 - 66 P. K. Ho, D. Stephen, R. H. Friend, and N. Tessler, Science **285**, 233

- (1999).
- 67 J. Lee, D.-Y. Cho, J. Jung, U. K. Kim, S. H. Rha, C. S. Hwang, and J.-H. Choi, *Applied Physics Letters* **102**, 242111 (2013).
- 68 H. Hosono, K. Nomura, Y. Ogo, T. Uruga, and T. Kamiya, *Journal of non-crystalline solids* **354**, 2796 (2008).
- 69 Y. J. Kim, B. S. Yang, S. Oh, S. J. Han, H. W. Lee, J. Heo, J. K. Jeong, and H. J. Kim, *ACS applied materials & interfaces* **5**, 3255 (2013).
- 70 M. Stutzmann, W. Jackson, and C. Tsai, *Physical Review B* **32**, 23 (1985).
- 71 배성환, 유일환, 강석일, and 박찬, *Journal of the Korean Ceramic Society* **47**, 329 (2010).

Abstract (in English)

Recently Amorphous Oxide Semiconductor (AOS) thin films have been widely used as channel layers in a variety of applications such as liquid displays (LCDs) or organic light emitting diodes (OLEDs). Zinc-tin oxides (ZTO) film is one of the promising AOS materials because of high mobility and abundance in nature. In this dissertation, a study of what is the critical parameter to affect electrical characteristics and reliability of the sputtering processed ZTO TFT and what mechanism makes that results was being carried.

First of all, in order to find the improving parameter, experiments about sputtering conditions were processed. Analyzing properties of thin-films, fabricated at better condition above, it was indicated that film density is closely relevant to TFT's characteristics. The TFT, which was comprised of denser film, showed the better electrical performance and reliability irrespective to sputtering condition.

In the second place, the samples with multiple layers were prepared to investigate the effects of film density by depositing various ZTO channel layers at different sputtering pressures consecutively. As the results, the electrical characteristics of TFT's was mainly affected by interfacial layers. In the other hand, the stability was defined by bulk layers. The effect of interface on field effect mobility of TFT's was induced not by less trap density, but by conductivity of interfacial layer. Therefore, denser film might have higher conductivity and hall measurement supported that assumption. The carrier density was not quite different between denser and wisper films, but hall mobility was higher in denser films.

It was suggested that denser film had less positive charges at the illumination condition by the results of multiple layer stacking experiments and XPS analysis data which showed that denser film had less oxygen vacancy. From these results, it was plausible that the origin of NBIS instability of sputtered ZTO TFT's might be trapped V_O^{2+} which was induced by transition, from V_O to V_O^{2+} .

Theoretical density of ZTO is 6.7 g/cm^3 and the maximum value of this experiments was barely 85 % of that. Although considering the effect of amorphous disorder and mass loss by oxygen vacancy, the rest of the gap couldn't be explained without the existence of pore. The relationship between density and porosity, which was calculated indirectly by refractive index from spectroellipsometry, was observed and associated with each other.

In the last, thermal annealing tests with various temperatures were being carried and it was attained that annealing temp. had strong impact to mobility and the densities of as-dep. films strongly influenced to the instability of ZTO TFT's.

Finally, It was understood that the properties of TFT's are influenced by disorder and pore, which determine the film density.

Keywords : Zinc Tin Oxide (ZTO), Thin Film Transistor (TFT), pressure, density, multi-layer, mobility, Negative Bias Illumination Stability (NBIS), disorder

Student ID : 2012-20629